

3. Girifalco L. A., Weizer V. G. Application of the Morse potential function to cubic metals // Phys. Rev.— 1959.— V. 114, N 3.
4. Вайнберг М. М., Треногин В. А. Теория ветвления решений нелинейных уравнений.— М.: Наука, 1969.
5. Новожиллов В. В. К основам теории равновесных трещин в упругих телах // ПММ.— 1969.— Т. 33, вып. 5.

г. Новосибирск

Поступила 20/XII 1991 г.,
в окончательном варианте —
29/V 1992 г.

УДК 53.672; 53 : 681.3

В. С. Сынах

МЕТОД РЕШЕНИЯ СТАЦИОНАРНОЙ ЗАДАЧИ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В последние 10—15 лет быстро развивается метод анализа газовых смесей, известный под названием газовой хроматографии (см., например, [1]). Метод состоит в том, что порцию анализируемой газовой смеси ионизируют и заставляют проходить некоторую разность потенциалов в нейтральном газе-наполнителе от катода или сетки A до коллектора B (рис. 1). Поскольку подвижности у различных ионов смеси разные, то они проходят путь L при этом за разное время. В результате происходит разделение смеси по сортам ионов, а на графике, например, зависимости силы тока через прибор от времени появляются характерные пики, по которым и обнаруживается присутствие ионов того или иного вещества. Метод отличается высокой чувствительностью и поэтому находит многочисленные приложения вплоть до криминалистики.

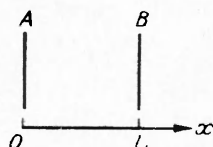


Рис. 1

Конструирование приборов для газовой хроматографии и анализ результатов измерений требуют численного решения соответствующей нестационарной задачи, включающей диффузию и другие процессы, происходящие в смеси различных ионов и нейтралов в электрическом поле. Однако все характерные времена для этих процессов много меньше времени распыливания хроматографических пиков. Это позволяет конструировать решение нестационарной задачи на основе решений стационарной задачи [2].

Схематически постановка решаемой далее стационарной задачи такова [3]. Поток электронов тепловой энергии направляется через сетку A к коллектору B . Пространство между ними заполнено инертным газом или азотом при атмосферном давлении p со слабой примесью исследуемого вещества — электрофора, молекулы которого ионизируются через прилипание к ним электронов. Конструкция прибора обычно такова, что поддерживается постоянным ток J отрицательных частиц от сетки к коллектору. Нужно по известной концентрации $N_e(0)$ электронов на сетке найти распределение $N_e(x)$ в интервале $0 < x < L$, что, в свою очередь, позволяет легко находить распределения концентрации ионов $N_i(x)$, поля $E(x)$, падение потенциала $U = \int E dx$ и т. д. На этой основе можно рассчитывать, например, вольт-амперные характеристики приборов или, решая обратную задачу, определять из экспериментов параметры, необходимые для интерпретации хроматографических измерений.

Условие постоянства тока может быть записано в виде

$$(1) \quad J = -D_e \frac{dN_e}{dx} - D_i \frac{dN_i}{dx} + v_e N_e + v_i N_i$$

(N_e, v_e, D_e и N_i, v_i, D_i — соответственно концентрации, скорости и коэффициенты диффузии электронов и ионов).

Так как электрическое поле E весьма слабо, а приборы работают при атмосферном давлении, то отношение E/p мало и справедливы соотношения

$$(2) \quad v_e = -\mu_e E, \quad v_i = -\mu_i E$$

(μ_e, μ_i — подвижности электронов и ионов). Величины N_e и N_i в широком диапазоне условий связаны соотношением

$$(3) \quad N_i(x) = N_{i,0} [1 - \exp(-\alpha N_e(x))].$$

Здесь $N_{i,0}$ — исходная концентрация электрофора; $\alpha = 0,5k\tau$; k — константа скорости захвата; τ — время жизни иона.

К этому надо добавить уравнение Гаусса

$$(4) \quad \frac{dE}{dx} = -\frac{z}{\epsilon_0} (N_e + N_i),$$

где e — заряд электрона; ϵ_0 — диэлектрическая постоянная газа-наполнителя.

Эту систему уравнений следует решать при граничном условии

$$(5) \quad N_e(0) = N_{e,0}$$

($N_{e,0}$ — известная плотность электронов на сетке).

Приведем типичные значения входящих в систему (1)–(4) параметров, взятых из [3]: $N_{e,0} = 10^8 \text{ см}^{-3}$, $N_{i,0} = 10^8 \text{ см}^{-3}$, $J = 10^{10} - 10^{12} \text{ эл}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$, $D_e = 10 \text{ см}^2/\text{с}$, $D_i = 0,015 \text{ см}^2/\text{с}$, $\mu_e = 13\,500 \text{ см}^2/\text{с}$, $\mu_i = 0,6 \text{ см}^2/\text{с}$, $k = 2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$, $\tau = 50 \text{ мс}$, $L = 0,1 - 0,3 \text{ см}$.

Для дальнейшего важно, что подвижность и коэффициент диффузии электронов на три порядка больше соответствующих ионных величин: $D_e \gg D_i$, $\mu_e \gg \mu_i$.

Поскольку система (1)–(4) сводится к одному дифференциальному уравнению второго порядка для $N_e(x)$, то необходимо еще одно условие, которое в точности неизвестно. Для обхода этой трудности в [3] предложен следующий способ.

Если стартовать от точки $x = 0$, то для решения системы нужно задать еще значение $N_e'(0)$. Оказывается, что при неудачном задании этой величины решение $N_e(x)$ с ростом x либо расходится, либо становится отрицательным. Отсюда рецепт: искать подходящее значение $N_e'(0)$ методом проб и ошибок, чтобы удалось «протянуть» решение достаточно далеко. Этот подход оказывается весьма трудоемким, как отмечают сами авторы [3]. К тому же численная неустойчивость предъявляет жесткие требования к вычислительному алгоритму.

В настоящей работе предлагается способ прямого (т. е. без проб и ошибок) решения поставленной задачи.

Заметим, что подход [3] эквивалентен заданию недостающего второго граничного условия в виде

$$(5)' \quad N_e(x) \rightarrow 0 \text{ при } x \rightarrow \infty.$$

Поэтому в асимптотической области $x > x_0$ должно выполняться условие $\alpha N_e \ll 1$. Это обстоятельство позволяет упростить там систему (1)–(4) настолько, что становится возможным получить аналитически ее приближенное решение. Затем точная система уравнений интегрируется численно, стартуя от удаленной точки x_0 в сторону убывания x . При этом $N_e(x)$ растет, так что решение следует продолжать до тех пор, пока не будет достигнуто значение $N_e(x) = N_{e,0}$. Эту точку и нужно принять за координату сетки $x = 0$. Если окажется, что расстояние от начала координат до стартовой точки $x_0 > L$, то, значит, найдено искомого решение и на интервале $0 < x < L$. В противном случае на отрезке $x_0 < x < L$ следует использовать приближенное аналитическое решение. Такова схема предлагаемого подхода, который более детально излагается ниже.

Продифференцировав (1) по x и исключая из полученного уравнения переменные E , E' и N_i с помощью (1)–(4), для $N_e(x)$ имеем

$$(6) \quad N_e N_e'' = f(N_e, N_e').$$

Явный вид функции f не приводится ввиду его громоздкости и прозрачного способа получения. Заметим, что множитель при старшей производной N'' стремится к нулю с ростом x , с чем и связаны вычислительные трудности при реализации подхода [3].

В асимптотической области (при $x > x_0$) в линейном по αN_e приближении из (6) получаем

$$(7) \quad N_e N_e'' = (\alpha^2 D_i N_{i,0} N_e' + J N_e' + D N_e'^2 + a N_e^2) / D \equiv f_1(N_e, N_e').$$

Здесь

$$(8) \quad a = \frac{e}{\epsilon_0} \mu (1 + \alpha N_{i,0}), \quad D = D_e + \alpha N_{i,0} D_i, \quad \mu = \mu_e + \alpha N_{i,0} \mu_i.$$

Первое слагаемое в f_1 , т. е. в правой части уравнения (7), может быть опущено из-за условия (5)' и соотношения $D_e \gg D_i$.

Перейдем в (7) к безразмерным переменным, произведя замену $\xi = x/l$, где характерная длина $l = (a/D)^{1/2}$. Заметим, что для приведенных выше типичных параметров эта длина порядка 10^{-3} см, и, таким образом, выполняется $L \gg l$, что и подсказывает «асимптотический» подход к решению.

После обезразмеривания приходим к уравнению

$$(9) \quad y y'' - y' - \beta y'^2 - y^3 = 0,$$

где $y(\xi) = N_e(x)$; $\beta = J/D$.

Уравнение (9) может быть один раз проинтегрировано, что дает

$$(10) \quad y' = -\beta \pm [2y^2(y + \beta(\xi - \xi_0))]^{1/2}$$

(ξ_0 — постоянная интегрирования, которая имеет смысл некоторой условной точки отсчета, фигурирующей в асимптотическом решении уравнения (7)). Введем обозначение $z = \xi - \xi_0$. Из (5)' следует, что в (10) нужно выбрать положительное значение корня. Тогда в первом приближении по обратным степеням z из (10) получаем

$$y(z) \approx y_1(z) = (\beta/2z)^{1/2}.$$

Второе приближение $y_2(z)$ можно получить, если искать его в виде $y_2 = y_1 + Az^{-b}$ (A и b — постоянные). Это дает

$$(11) \quad y_2(z) = (\beta/2z)^{-1/2} - 0,5/z^2.$$

Отсюда следует способ определения стартовых значений

$$N_e(x_0) = N_s, \quad N_e'(x_0) = N_s'$$

для численного решения уравнения (7).

1. Задаем N_s так, чтобы выполнялось $\alpha N_s \ll 1$. В численных экспериментах оказывалось достаточным $\alpha N_s = 0,1$. Полагаем теперь в (11) $y_2 = N_s$.

2. По y_2 из (11) находим вспомогательную величину z . Чтобы приближение (11) было хорошим, первое слагаемое в нем должно быть много больше второго, например превосходить его в 10 раз. Если это не так, то нужно уменьшить задаваемое N_s . Таким образом, область справедливости приближенного асимптотического решения уравнения (7) находится автоматически.

3. Производная N_s' затем может быть получена либо из (10), либо дифференцированием (11) по x .

Имея стартовые N_s и N_s' , численно интегрируем точное уравнение (6) в сторону убывания x до тех пор, пока не выполнится $N_e = N_{e,0}$. Следует заметить, что вблизи сетки плотность $N_e(x)$ меняется весьма

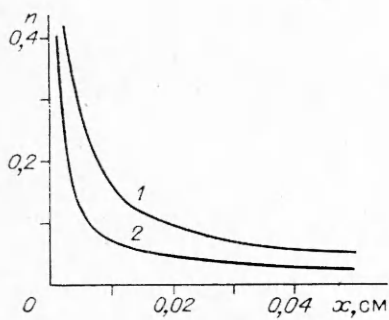


Рис. 2

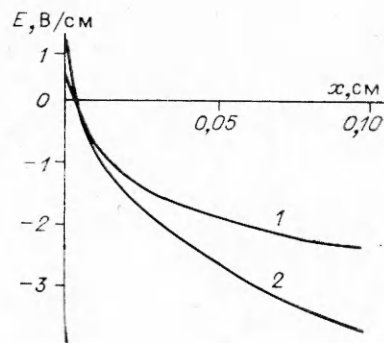


Рис. 3

круто. Поэтому в некоторых случаях для повышения точности численного интегрирования лучше использовать эффективный прием сплайн-коллокации со специальным подбором узлов.

Особый вопрос при выборе стартовой точки x_0 (точнее, при выборе N_s) — насколько там справедливо само асимптотическое уравнение (7), т. е. насколько совпадают при подстановке N_s и N'_s правые части уравнений (6) и (7). Численные эксперименты и простые оценки показывают, что относительное несовпадение

$$\delta = |f - f_1|/f$$

в стартовой точке при больших J может быть значительным и достигать десятков процентов, что, правда, слабо влияет на решение, поскольку в асимптотической области сами правые части обоих уравнений малы. Но для надежности следует устранить данный дефект. Для этого в (6) надо провести разложение по степеням αN_s до квадратичных членов включительно, вывести таким образом уточненный аналог уравнения (7) или его обезразмеренного варианта (9) и получить приближенное решение y_{2a} , уточняющее (11). После довольно громоздких выкладок получаем

$$(11a) \quad y_{2a} = y_2(z) + \gamma/z, \quad \gamma = 0,25\alpha^2 N_{i,0} \beta / (1 + \alpha N_{i,0}).$$

Использование (11a) обеспечивает при $\alpha N_s = 0,1$ значение $\delta < 0,005$ в наилучшем из испробованных вариантов.

Естественно, возникают вопросы о том, как далеко находится стартовая точка x_0 и насколько достоверны полученные результаты. При стартовом уровне $\alpha N_s = 0,1$ в различных пробных расчетах точка x_0 оказывалась на расстоянии от 0,02 до 0,25 см от сетки, что либо меньше расстояния до коллектора L , либо не намного его превосходит. Точность решения проверялась, во-первых, варьированием стартового уровня N_s и шага численного интегрирования. Во-вторых, можно численно решать не уравнение (6), в котором явно заложено сохранение тока J , поскольку для исключения из уравнений напряженности поля E используется равенство (1), а непосредственно систему уравнений (1) и (4). Тогда возможен контроль по сохранению тока J при подстановке в (1) численных решений для $N_s(x)$, $E(x)$ и производных этих величин. Пробные расчеты показывают, что метод при разумных вычислительных параметрах обеспечивает точность в 4–5 знаков.

Заметим, что входящие в (8) параметры D и μ очень слабо зависят от характеристик ионного компонента. Следовательно, от них слабо должно зависеть решение $y(\xi)$ вдали от сетки, и, в силу того что $L \gg l$, можно ожидать, что примесь ионов должна сказываться в основном через изменение характерной длины l . Расчеты, проведенные с изменением

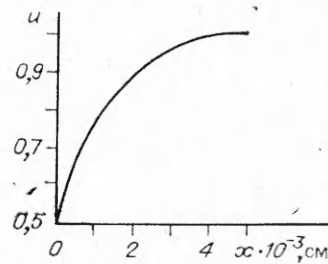


Рис. 4

начальной концентрации ионов при неизменных остальных параметрах, подтверждают указанную масштабную инвариантность.

На рис. 2 и 3 в качестве иллюстрации приведены полученные результаты для относительной плотности электронов $n = N_e(x)/N_{e,0}$ и поля E при $J = 10^{11}$ эл/(см² · с) и $N_{e,0} = 10^8$ см⁻³. Кривые 1, 2 отвечают $N_{i,0} = 10^8, 10^9$ см⁻³. Стартовые точки при $\alpha N_{e,0} = 0,05$ находятся на расстояниях соответственно 0,41 и 0,31 см. В обоих случаях стандартный метод численного интегрирования по Рунге — Кутта обеспечивает сохранение тока с точностью до 0,02 %. Характерные длины составляют $l_1 = 1,65 \cdot 10^{-3}$ см и $l_2 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ см.

Рис. 4 иллюстрирует масштабную инвариантность: при изменении $N_{i,0}$ отношение

$$u = (n_1/n_2) : (l_1/l_2)$$

заметно отличается от 1 при $x = 0$, но с ростом x быстро становится близким к 1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hill H. H., Siems W. F., Louis R. H. St., McMinn D. J. Ion mobility spectrometry // *Analyt. Chem.*—1990.— V. 62, N 23.
2. Spangler G. E., Collins Ch. I. Peak shape analysis and plate theory for plasma chromatography // *Analyt. Chem.*—1975.— V. 47, N 3.
3. Neukermans A., Kruger W., McManigill D. Non-radioactive electron-capture detector // *J. Chromatography.*—1982.— N 235.

г. Новосибирск

Поступила 7/VII 1992 г.