

11;12

О полевом испарении двухзарядных ионов из полярной жидкости

© А.А. Балакин, Л.И. Новикова

Институт энергетических проблем химической физики РАН,
142432 Черноголовка, Московская область, Россия
e-mail: balakin@biner.ac.ru

(Поступило в Редакцию 22 ноября 2011 г. В окончательной редакции 21 февраля 2012 г.)

Обсужден вопрос о влиянии заряда на полевое испарение ионов из полярных жидкостей. Используя электромембранный ионный источник, проведены масс-спектральные исследования полевого испарения ионов из растворов сернокислого натрия в водно-глицериновой смеси. Определен состав двухзарядных кластерных ионов при полевом испарении из глицерина. Проведено сравнение скорости полевого испарения двухзарядных и однозарядных ионов. Показано, что величина заряда иона, а также его локализация существенно влияют на эффективность полевого испарения ионов из полярных жидкостей.

Введение

Несмотря на то что само полевое испарение ионов исследуется давно [1,2], особенности перехода ионов из жидкой фазы в паровую остаются до сих пор недостаточно изученными. В частности, это относится к вопросу о влиянии зарядового состояния на эффективность выхода ионов из жидкости в электрических полях. Основная масса работ, посвященных исследованию полевого испарения ионов из полярных жидкостей, связана с изучением механизма образования ионов при электрораспылении полярных растворов [3,4]. Однако экспериментальные методы, основанные на электрораспылении растворов, не являются прямыми и не позволяют получать информацию о первичных ионах, покидающих заряженные микрокапли.

Другое обстоятельство, стимулирующее интерес к изучению полевого испарения ионов из растворов, обусловлено бурным развитием масс-спектрометрии, особенно ее биохимических, биологических, экологических и медицинских направлений, которое связано с разработкой новых методов ионизации и созданием ионных источников, в которых полевое испарение является ключевым процессом, определяющим эффективность ионизации сложных молекул. В основном это относится к электрораспылению растворов, которое широко используется в масс-спектрометрии тяжелых органических ионов [5]. Считается, что полевое испарение ионов является одним из главных механизмов, ответственных за генерацию простых ионов при электрораспылении. В то же время механизм выхода из жидкости больших многозарядных ионов до сих пор остается предметом обсуждения [6–9]. Увеличение заряда ионов в целом, несмотря на усиление экстрагирующего действия электрического поля, должно приводить к увеличению энергетического барьера за счет возрастания поляризации среды вокруг иона. В связи с этим возникает вопрос о принципиальной возможности реализации условий полевого испарения многозарядных (в частности, двухзарядных) ионов из полярных растворителей.

Для многозарядных ионов, имеющих сложное строение, вопрос об эффективности полевого испарения из растворов не имеет, по-видимому, однозначного ответа. Это связано, во-первых, с тем, что в некоторых ионах центры локализации отдельных зарядов пространственно разделены. Во-вторых, для протяженных многозарядных ионов (например, для протонированных биомолекул, размер которых может существенно превышать размер области барьера на границе раздела фаз) отдельные части могут оказаться по разную сторону барьера, что должно облегчать выход оставшейся в жидкости части иона.

Важной особенностью полевого испарения ионов из полярных жидкостей является то, что границу раздела фаз преодолевает не изолированный ион, а ионный кластер, в состав которого входит несколько молекул жидкости [3,10]. По сути — это сольватированные ионы, потерявшие часть своей сольватной оболочки из полярных молекул жидкости в процессе преодоления границы раздела фаз. Поэтому при оценке влияния поляризованного взаимодействия иона со средой на высоту барьера на границе раздела фаз необходимо учитывать размер всего ионного кластера, покидающего жидкость. Размер кластерного иона также зависит от величины заряда иона, поэтому более корректное рассмотрение вопроса об эффективности полевого испарения многозарядных ионов должно учитывать и это обстоятельство.

Цель настоящей работы состоит в том, что на примере кластеров на основе сульфат-иона продемонстрировать возможность прямого полевого испарения двухзарядных ионов из полярной жидкости. Существенным отличием настоящей работы является то, что для изучения полевого испарения ионов используется оригинальный ионный источник, в котором газофазные ионы получают путем их прямой экстракции из жидкости в вакуум, что существенно упрощает интерпретацию результатов и позволяет определить именно те ионы, которые непосредственно выходят из раствора.

1. Методика эксперимента

В работе использовалась смесь воды (H_2O) и глицерина ($C_3H_5(OH)_3$) в объемном соотношении 50:50, в которой для получения ионов растворяли сернокислый натрий (Na_2SO_4). Концентрация соли в растворе составляла около 10^{-3} mol/dm^3 . Экстракция отрицательно заряженных ионов из раствора электрическим полем проводилась при комнатной температуре.

Для экстракции ионов из жидкости использовался электромембранный ионный источник (ЭМИИ), описанный в [10,11]. Исследуемый раствор в форме капли помещался на внешнюю сторону лавсановой трековой мембраны, являющуюся интерфейсом между атмосферой и вакуумом. Экстрагирующее электрическое поле создавалось двумя электродами, один из которых погружался в жидкий образец. Экстрагирующий электрод в виде сетки с размером ячейки $0.2 \times 0.2 \text{ mm}$ находился с другой стороны мембраны в вакууме. Минимальное расстояние между мембраной и экстрагирующей сеткой составляло около 0.4 mm . Диаметр окна, перекрываемого мембраной, около 3 mm . Толщина мембраны составляла $10 \mu\text{m}$, плотность каналов мембраны была порядка 10^7 cm^{-2} , диаметр канала — около 60 nm . Постоянное напряжение между электродами составляло 1 kV .

Анализ ионного пучка, выходящего из ЭМИИ, проводился с помощью времяпролетного масс-спектрометра с ортогональным ускорением ионов [10,11]. Регистрация отрицательно заряженных ионов проводилась с накоплением $3 \cdot 10^3$ сканирований на масс-спектр. При многократной записи масс-спектром из-за некоторого изменения тока ионного источника суммарные интенсивности ионных пиков в отдельных спектрах отличались, однако соотношение интенсивностей пиков в каждом спектре хорошо воспроизводилось. Разрешение установки, оцененное по форме пика от глицеринового кластерного иона с массой 183 u , составляло около 100 на полувысоте пика, что обеспечивало надежную идентификацию большинства пиков по положению их максимумов в масс-спектре.

2. Экспериментальные результаты

При экстракции ионов из чистого растворителя масс-спектр экстрагированных ионов представлял собой серию пиков, наблюдавшихся ранее для чистого глицерина [10]. После растворения соли в масс-спектре появлялись дополнительные пики, обусловленные появлением в растворе продуктов диссоциации Na_2SO_4 . На рис. 1 приведен характерный масс-спектр ионов, полученных путем прямого полевого испарения ионов из раствора сернокислого натрия в водно-глицериновой смеси.

Как и до растворения Na_2SO_4 , в масс-спектре хорошо видна серия пиков однозарядных кластерных ионов глицерина (депротонированных молекул глицерина), имеющих общую формулу вида $(G-H)^-G_k$, в которой для сокращения через G обозначена молекула глицерина,

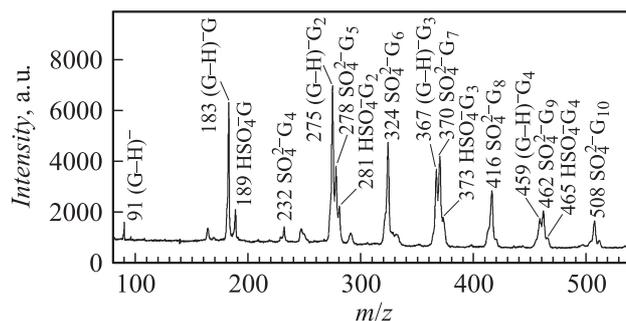


Рис. 1. Масс-спектр отрицательных ионов, экстрагированных из раствора Na_2SO_4 в водно-глицериновой смеси. Значения m/z , соответствующие максимумам пиков, приведены вместе с формулами ионов.

а индекс k показывает число молекул глицерина в кластерной оболочке. Для однозарядного иона $(G-H)^-$ отношение массы иона m (в атомных единицах массы) к числу элементарных зарядов z соответствует $m/z = 91$. Пики этой кластерной серии отстоят друг от друга на $\Delta m/z = 92$, что численно равно молекулярной массе глицерина 92 u .

В масс-спектре также хорошо выделяется серия пиков, соответствующих двухзарядным кластерным ионам $SO_4^{2-}G_n$. Для этого иона $m/z = 48$ при $z = 2$ и массе SO_4^{2-} , равной 96 u . Заряд иона легко определяется, поскольку пики этой кластерной серии отстоят друг от друга на $\Delta m/z = 46$, что при $z = 2$ численно равно половине молекулярной массы глицерина.

Важным отличием этих двух основных серий ионов в масс-спектре является то, что в случае двухзарядных ионов число молекул глицерина в ионном кластере оказывается существенно больше, чем однозарядных. Наиболее интенсивный пик серии $SO_4^{2-}G_n$ соответствует кластеру, содержащему 6 молекул глицерина, в то время как для наиболее интенсивного пика серии ионов глицерина их число равно 2.

Кроме этих двух серий, в масс-спектре можно выделить серию менее интенсивных пиков, которые, по видимому, могут быть отнесены к кластерным ионам вида $HSO_4^-G_l$. Масса однозарядного иона HSO_4^- отличается от массы двухзарядного иона SO_4^{2-} на массу атома водорода. Пики от кластеров на основе этих ионов уверенно разделяются в масс-спектре не только по значению m/z , но и по расстоянию между пиками в кластерной серии. (Минимальное расстояние между пиками этих серий $\Delta m/z = 3$, когда $n = 2l + 1$).

Таким образом, основная часть ионов, выходящих из жидкости, представляет собой кластеры, в состав которых входят несколько молекул глицерина. Ионные кластеры с молекулами воды, как и в других работах, в которых использовались водно-глицериновые смеси, в масс-спектре не наблюдались. Это свидетельствует о том, что концентрация воды вблизи поверхности раствора очень мала из-за ее высокой летучести, в то время как на другом конце канала мембраны ее

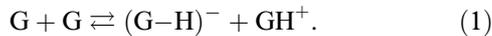
концентрация соответствует заданному составу водно-глицериновой смеси [12].

3. Обсуждение результатов

3.1. Природа ионов, экстрагируемых из жидкости электрическим полем

Наблюдаемые в масс-спектре пики связаны с полевым испарением ионов, которые уже имеются в растворе [10–13]. В полярных жидкостях это ионы, образованные за счет автодиссоциации самого растворителя, а также ионы, которые получаются при диссоциации растворяемых соединений и в последующих реакциях.

В отсутствие электрического поля концентрация ионов глицерина чрезвычайно мала. Она контролируется, как в воде, процессом автопротолиза молекул глицерина



В сильных электрических полях концентрация квази-молекулярных ионов глицерина возрастает и, по оценкам [12], в полях напряженностью около 10^7 V/cm достигает вблизи поверхности значений $\sim 10^{-4}$ mol/dm³. Именно автопротолиз растворителя является ответственным за появление в масс-спектре серии интенсивных пиков от кластерных ионов $(G-H)^-G_k$ с отношением $m/z = 91 + 92k$, которые хорошо видны для k от 0 до 5.

Двухзарядные ионы SO_4^{2-} образуются при растворении соли серной кислоты в полярной жидкости в результате двухступенчатой диссоциации по схеме



причем равновесие в таком процессе сдвинуто в сторону образования SO_4^{2-} . Эти двухзарядные ионы проявляются в масс спектре в виде серии пиков с $m/z = 48 + 46n$, начиная с $n = 4$, и уверенно идентифицируются как пики кластерных ионов $SO_4^{2-}G_n$.

Наблюдаемые пики серии с $m/z = 97 + 92l$ ($l = 0, 1, 2, 3$ и 4), по-видимому, принадлежат ионным кластерам $HSO_4^-G_l$. Вероятнее всего, эти ионы образуются в результате переноса протонов от положительно заряженных квазимолекулярных ионов глицерина, концентрация которых аномально высока вблизи границы раздела фаз [15], на двухзарядный сульфат ион



Низкая интенсивность пиков этой серии свидетельствует о том, что равновесие в таком процессе сдвинуто в сторону исходных ионов, так что концентрация однозарядных ионов HSO_4^- в растворе намного ниже, чем концентрация двухзарядных ионов SO_4^{2-} .

3.2. Особенности полевого испарения многозарядных ионов из жидкости

Энергетический барьер на границе жидкость–газ в наиболее общем виде описывается соотношением

$$Q = U_s - U_p - \delta Q(E), \quad (4)$$

в котором U_s — энергия, обусловленная короткодействующим молекулярным взаимодействием, близкая по величине к энтальпии испарения нейтрального образования (молекулы или кластера), U_p — энергия электростатического взаимодействия иона со средой, а член $\delta Q(E)$ связан с понижением барьера под действием электрического поля [2,14].

Как уже было отмечено, при оценке эффективности полевого испарения ионов из жидкости следует учитывать размер всего ионного кластера, преодолевающего границу раздела фаз. В приближении непрерывной среды в рамках модели жесткой сферы для U_s используется энергия поверхностного натяжения

$$U_s = 4\pi\sigma r_c^2, \quad (5)$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения жидкости, r_c — радиус кластерного иона, покидающего жидкость.

Энергия U_p связана с поляризацией ионом среды. Для ее вычисления обычно используют формулу Борна [15,16]

$$U_p = -q^2(1 - 1/\epsilon)/(8\pi\epsilon_0 r_c), \quad (6)$$

которая связывает энергию поляризации U_p с радиусом иона, его зарядом q и диэлектрической постоянной среды ϵ (ϵ_0 — диэлектрическая постоянная вакуума).

В электрическом поле высота энергетического барьера снижается. Понижение энергетического барьера для выхода ионов определяется соотношением

$$\delta Q(E) = q[qE/(4\pi\epsilon_0)]^{1/2}, \quad (7)$$

где E — напряженность электрического поля у поверхности жидкости [2,14].

Экспериментально установлено, что распределение ионов по числу молекул растворителя в кластере, а следовательно, и по их размеру достаточно широкое и зависит от природы иона [10,17]. В рамках теории полевого испарения ионов, развитой первоначально для водных растворов, оптимальный радиус кластерного иона r_c , при котором обеспечивается максимальная скорость выхода из жидкости, определяется из условия минимума величины Q [4]:

$$r_{opt} = [q^2(1 - q/\epsilon)/(64\pi^2\sigma\epsilon_0)]^{1/3}. \quad (8)$$

В рамках такого подхода высота энергетического барьера минимальна для кластерного иона оптимального размера и составляет величину

$$Q_{opt} = (3/4) [\sigma q^4(1 - 1/\epsilon)^2/(\pi\epsilon_0^2)]^{1/3}. \quad (9)$$

z	$r_{\text{opt}}, \text{nm}$	$Q_{\text{opt}}, \text{eV}$	n_{opt}
1	0.415	2.60	3
2	0.656	6.55	13

Использование этих представлений для описания распределения ионов, выходящих из глицерина, по числу молекул растворителя в кластерной оболочке позволило получить хорошее согласие с экспериментальными данными для однозарядных ионов [10].

В таблице приведены значения r_{opt} и Q_{opt} , которые вычислены из (8) и (9) для испарения из глицерина одно- и двухзарядных ионов ($z = q/e$, $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{C}$, а $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{F/m}$, $\sigma = 63.4 \cdot 10^{-3} \text{N/m}$ при 20°C [18]).

Проведенные расчеты показывают, что энергетический барьер при испарении из глицерина двухзарядных ионов примерно на 4 eV выше, чем однозарядных.

Связь между числом молекул растворителя в кластерной оболочке иона n и радиусом ионного кластера может быть получена из соотношения [10]

$$n_{\text{opt}} = (r_{\text{opt}}/r_s)^3 - (r_i/r_s)^3, \quad (10)$$

где r_s и r_i — радиусы молекулы растворителя и иона без кластерной оболочки соответственно. Число молекул растворителя в ионном кластере оптимального размера, вычисленное из (10) при $r_s = 0.278 \text{nm}$ [10] и $r_i = 0.254 \text{nm}$ [19], также приведено в таблице.

Из приведенных данных следует, что скорость испарения многозарядных ионов должна быть намного ниже, чем однозарядных. Однако для полевого испарения ионов соотношение между скоростями выхода ионов зависит существенным образом и от напряженности электрического поля, поскольку, согласно (7), понижение энергетического барьера в электрическом

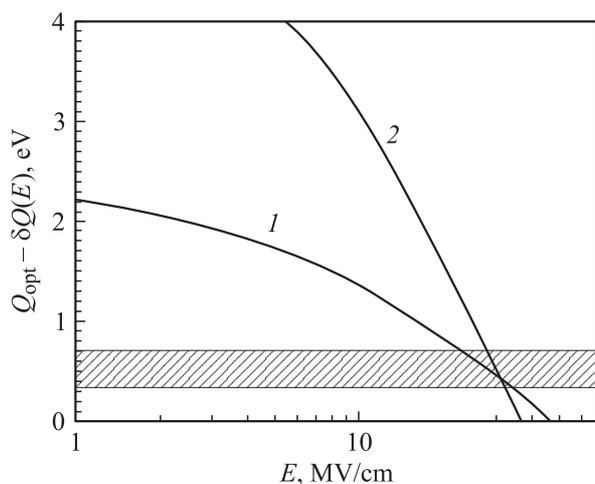


Рис. 2. Зависимости от напряженности электрического поля высоты энергетического барьера для выхода ионов из глицерина в паровую фазу в. Кривые 1 и 2 рассчитаны для одно- и двухзарядных ионов соответственно. Штрихована область значений, доступных для экспериментального наблюдения.

поле тоже зависит от величины заряда иона. На рис. 2 показана зависимость от напряженности электрического поля разности $Q_{\text{opt}} - \delta Q(E)$ для испарения однозарядных и двухзарядных ионов из глицерина. (Практический интерес представляет область, где $Q_{\text{opt}} - \delta Q(E) < 1 \text{eV}$).

Точки пересечения кривых с осью абсцисс соответствуют напряженности электрического поля, когда барьер для перехода иона в паровую фазу полностью исчезает. При напряженности около $3 \cdot 10^7 \text{V/cm}$ высота энергетического барьера для одно- и двухзарядных ионов сравнивается и составляет менее 1 eV, в то время как в более слабых полях отличие может быть значительным. Так, для ионов с $z = 1$ и $z = 2$ при $E = 1 \cdot 10^7 \text{V/cm}$ высота барьера составляет 1.38 eV и 3.10 eV соответственно.

Таким образом, относительная эффективность полевого испарения ионов с различным зарядом напрямую связана с напряженностью электрического поля на границе раздела фаз. В электромембранном ионном источнике, используемом в настоящей работе, напряженность экстрагирующего ионы электрического поля составляет около $1 \cdot 10^7 \text{V/cm}$ [12,20]. Это говорит о том, что в используемых условиях скорость полевого испарения многозарядных ионов должна быть на несколько порядков меньше, чем однозарядных.

Проведенный на основе теории полевого испарения ионов [3,4] анализ можно попытаться использовать для интерпретации экспериментальных данных. Во-первых, следует ожидать, что в использовавшихся условиях вероятность полевого испарения двухзарядных кластерных ионов должна быть существенно ниже, чем однозарядных. Результаты сравнения интенсивности полевого испарения двухзарядных ионов серы и однозарядных ионов иода, полученные в [21] на основании измерения полного тока эмиссии ионов из глицерина, подтверждают этот вывод. Было показано, что скорость полевого испарения двухзарядных ионов серы настолько мала по сравнению со скоростью испарения однозарядных ионов иода, что, накапливаясь на границе раздела фаз, они способны блокировать эмиссию всех остальных ионов, включая ионы растворителя.

Однако достаточно интенсивные пики двухзарядных кластеров на основе ионов SO_4^{2-} в масс-спектре на рис. 1 свидетельствуют о том, что развитая ранее теория имеет ограниченное применение. Действительно, относительную скорость полевого испарения ионов можно оценить на основании сравнения интенсивности пиков двухзарядных ионов в масс-спектре. Однозарядные ионы представлены в масс-спектре кластеризованными депротонированными молекулами глицерина $(\text{G}-\text{H})^- \text{G}_k$ и ионами $\text{HSO}_4^- \text{G}_l$. К сожалению, концентрацию однозарядных ионов $(\text{HSO}_4)^-$, образующихся в глицерине при растворении Na_2SO_4 , оценить трудно, поскольку нет данных о константах реакций, приводящих к их появлению. По оценкам, проведенным в [12,20], концентрация ионов $(\text{G}-\text{H})^-$ на поверхности глицерина в полях с напряженностью около $1 \cdot 10^7 \text{V/cm}$ составляет

порядка 10^{-4} mol/dm³. Учитывая соотношение интенсивностей пиков в масс-спектре для кластеров на основе ионов $(\text{SO}_4)^{2-}$ и депротонированного глицерина, можно сделать вывод, что скорость полевого испарения двухзарядных ионов примерно в 15 раз ниже, чем характерная скорость полевого испарения однозарядных. Этот результат качественно согласуется с выводами теории, однако количественные оценки показывают, что скорость испарения двухзарядных ионов в используемых полях должна быть существенно меньше.

Сравнение скоростей полевого испарения ионов различного заряда может служить проверкой выводов теории. Поскольку скорость выхода ионов в газовую фазу зависит от высоты барьера по закону Аррениуса, отношение скоростей испарения однозарядных и двухзарядных ионов можно представить в виде

$$v_1/v_2 = \exp[\Delta Q_{21}(E)/kT], \quad (11)$$

где v_1 и v_2 — скорости испарения ионов с числом элементарных зарядов $z = 1$ и $z = 2$ соответственно, $\Delta Q_{21}(E)$ — разница высот энергетического барьера для выхода из жидкости двухзарядных и однозарядных ионов в электрическом поле напряженностью E , k — постоянная Больцмана, T — температура. Согласно приведенной теории, разность $Q_{\text{opt}} - \delta Q(E)$ для $z = 1$ и $z = 2$ при $E = 1 \cdot 10^{-7}$ V/cm составляет $\Delta Q_{21} \approx 1.7$ eV. По соотношению (11) отношение v_1/v_2 оказывается на много порядков больше, чем оценка $v_1/v_2 \approx 15$, полученная из сравнения интенсивностей пиков в масс-спектре. Положение можно исправить, если предположить, что реальная напряженность электрического поля примерно в 3 раза выше, чем полученная в [12]. В этом случае можно уменьшить величину ΔQ_{21} до приемлемого значения (рис. 2), поскольку при $E = 3 \cdot 10^7$ V/cm величина $Q_{\text{opt}} - \delta Q$ практически одинакова для одно- и двухзарядных ионов. Однако в этом случае возникает противоречие с экспериментальными данными по скорости полевого испарения кластерных ионов двухзарядных ионов серы, которая более чем на 2 порядка меньше, чем для однозарядных кластеров на основе ионов иода [21].

Не согласуются с экспериментальными данными и теоретические расчеты абсолютной величины $Q_{\text{opt}} - \delta Q$. Для того чтобы объяснить наблюдаемые токи ионной эмиссии ЭММИ ~ 1 nA, высота барьера по оценкам должна быть существенно меньше, чем предсказывает приведенная теория. По оценкам ток ионного источника в диапазоне 10^{-12} – 10^{-6} A, в котором обычно проводятся экспериментальные исследования, соответствует высоте барьера в диапазоне 0.3–0.7 eV (заштрихованная область на рис. 2). Снижение барьера за счет еще большего увеличения напряженности поля ($E > 3 \cdot 10^7$ V/cm) не улучшает ситуацию, поскольку в этом случае скорость полевого испарения двухзарядных ионов становится больше, чем однозарядных (рис. 2), что явно противоречит всем экспериментальным данным. Некоторые корректирующие изменения в теории, учитывающие, например, кривизну поверхности жидкости [4], также не снимают указанной проблемы.

Не согласуется с теорией и число молекул растворителя в многозарядных кластерных ионах. Для однозарядных ионов оптимального размера, выходящих из глицерина, оно должно быть около 3 (таблица), что хорошо согласуется с наблюдаемым в масс-спектрах числом молекул растворителя для наиболее интенсивных пиков в кластерной серии [10]. В случае двухзарядных ионов число молекул растворителя должно возрасти до 13. Это явно не соответствует приведенному масс-спектру, где наиболее интенсивным пиком является пик иона $\text{SO}_4^{2-}\text{G}_6$, в котором молекул глицерина в 2 раза меньше. Это несоответствие трудно преодолеть, даже если предположить, что часть кластерной оболочки теряется уже в газовой фазе, как это предполагалось в [10].

По-видимому, указанные противоречия свидетельствуют о том, что применение простой теории полевого испарения ионов из глицерина с использованием представлений о жидкости как о непрерывной среде [3,4] вряд ли оправдано. Действительно, первоначально эта теория была развита для полевого испарения ионов из воды. Объем, занимаемый молекулой воды, существенно меньше, чем объем, занимаемый молекулой глицерина, поэтому число молекул растворителя при испарении из глицерина меньше, а значит, приближение непрерывной среды должно работать хуже, чем для водных растворов, когда представление о кластерном ионе как о наноразмерной заряженной капле более оправдано. Таким образом, энергия поверхностного натяжения плохо отображает истинное взаимодействие кластерного иона с растворителем, особенно для больших ионов с небольшим числом молекул растворителя в кластерной оболочке.

Возможно, некоторое уменьшение высоты барьера для испарения иона можно получить, если включить в рассмотрение возможность изменения формы поверхности жидкости в непосредственной близости от места выхода иона. Действительно, такая деформация в момент выхода иона приводит к увеличению кривизны поверхности жидкости вблизи места выхода кластерного иона, что эквивалентно уменьшению радиуса эмиттирующей капли в теории полевого испарения, развитой для электрораспыления [4].

Есть и другая сторона в объяснении указанных противоречий. Энергия поляризации в жидкости существенным образом зависит от распределения заряда на ионе. Атомы кислорода, на которых локализован отрицательный заряд, занимают в SO_4^{2-} эквивалентное положение, находясь на вершинах тетраэдра, в центре которого расположен атом серы. Локализация зарядов в таком ионе исследуется уже давно, но до настоящего времени остается предметом обсуждения (см., например, [22]). Условно можно считать, что в среднем на каждом атоме кислорода находится отрицательный заряд, равный половине заряда электрона. В соответствии с соотношением (6) четыре атома кислорода с зарядом $e/2$ дают вклад в суммарную энергию поляризации такого иона, близкую к энергии поляризации однозарядного иона. Видимо поэтому эти ионы сравнительно легко могут быть

экстрагированы из полярной жидкости. Однако общее число молекул растворителя, экстрагируемое вместе с таким ионом, все же больше, чем для однозарядных ионов, поэтому и скорость их полевого испарения все-таки существенно меньше.

Следует заметить, что корреляция величины заряда иона, покидающего жидкость, с числом молекул растворителя в кластерной оболочке тоже не является строгой. Как было показано в [10], некоторые однозарядные органические ионы, в которых возможен внутренний перенос протона или есть полярные группы, испаряются из глицерина, имея кластерную оболочку с числом молекул растворителя в несколько раз большим, чем предписывает простая теория.

Заключение

Таким образом, используя прямые экспериментальные методы, продемонстрирована принципиальная возможность полевого испарения двухзарядных ионов из полярной жидкости. Показано, что величина заряда иона, являясь одной из важных характеристик полевого испарения ионов из полярной жидкости, не может рассматриваться в качестве определяющего параметра при определении скорости выхода ионов из жидкости в паровую фазу. Большое влияние на скорость полевого испарения имеет то, каким образом заряд распределен на ионе — при различной локализации заряда скорости выхода ионов из жидкости могут отличаться на несколько порядков.

Проведенный анализ состава ионов, экстрагируемых из глицерина, показывает, что существующие теории полевого испарения, в которых жидкость рассматривается как непрерывная среда и используется модель жестких сфер для описания взаимодействия кластерного иона и жидкости, нуждаются в значительном улучшении. В частности, необходимо детально учитывать характер взаимодействия молекул растворителя с ионом, а также изменение поверхности жидкости при выходе иона.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН „Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов“.

Список литературы

- [1] Мюллер Э.В., Цонг Т.Т. Полевая ионная микроскопия, полевая ионизация и полевое испарение. М.: Наука, 1980. 220 с.
- [2] Мюллер Э.В., Цонг Т.Т. Автоионная микроскопия (принципы и применение). М.: Металлургия, 1972. 360 с.
- [3] Iribarne J.V., Thomson B.A. // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. N 6. P. 2287–2294.
- [4] Labowsky M., Fenn J.B., de la Mora J.F. // Anal. Chem. Acta. 2000. V. 406. P. 105–118.
- [5] Fenn J.B., Mann M., Meng C.K., Wong S.F., Whitehouse C.M. // Science. 1989. V. 246. N 4926. P. 64–71.
- [6] Röllgen F.W., Bramer-Weger E., Bütfing L. // J. Phys. Colloques. 1987. V. 48. (C6). P. 353–256.
- [7] Kebarle P., Peschke M. // Anal. Chem. Acta. 2000. V. 406. P. 11–35.
- [8] Nguyen S., Fenn J.B. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2007. V. 104. P. 1111–1117.
- [9] Wilm M. // Mol. Cell. & Proteomics. 2011. V. 10(7): M111.009407.
- [10] Balakin A.A., Dodonov A.F., Novikova L.I., Talrose V.L. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2001. V. 15. N 5. P. 489–495.
- [11] Balakin A.A., Dodonov A.F., Novikova L.I., Talrose V.L. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1996. V. 10. N 5. P. 515–520.
- [12] Балакин А.А., Хидиров С.Г., Новикова Л.И. // ЖТФ. 2011. Т. 81. № 8. С. 121–126.
- [13] Yakovlev B.S., Talrose V.L., Fenselau C. // Anal. Chem. 1994. V. 66. N 10. P. 1704–1707.
- [14] Яковлев Б.С. // Химия высоких энергий. 1995. Т. 29. № 6. С. 421–422.
- [15] Born M. // Z. Phys. 1920. B. 1. S. 45–48.
- [16] Roux B., H.A. Yu, Karplus M. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 4683–4688.
- [17] Balakin A.A., Buido E.A., Golcova E.A., Novikova L.I., Talrose V.L. // J. of Electrostatics. 2006. V. 64. Issue 7–9. P. 555–561.
- [18] Wu S. Polymer Interface and Adhesion, NY: Marcel Dekker Inc. 1982. P. 151.
- [19] Wolfram|Alpha knowledgebase. 2011. <http://www.wolframalpha.com>
- [20] Балакин А.А., Буйдо Е.А., Новикова Л.И. // ЖТФ. Т. 80. Вып. 9. С. 118–124.
- [21] Balakin A.A., Gridin V.V., Schechter I. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. N 47. P. 9470–9475.
- [22] Stefan T., Janoschek R. // J. Mol. Model. 2000. V. 6. N 2. P. 282–288.