

10; 11; 12

© 1990

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ПОВЕРХНОСТНОЙ ИОНИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИА.Л. Макась, Э.Г. Назаров,
В.В. Первухин, У.Х. Расулев

Известно, что поверхностная ионизация (ПВИ) органических соединений является эффективным способом образования многоатомных ионов и используется в масс-спектрометрии для чувствительного анализа следовых количеств веществ, для определения ряда физико-химических характеристик ионизирующихся частиц, а также характеристик их взаимодействия с поверхностью твердого тела [1].

Во всех масс-спектрометрических исследованиях до сих пор ПВИ органических молекул изучалась в вакуумных условиях. В ряде случаев с целью стабилизации окисных слоев термоэмиттера в прибор дополнительно напускали кислород или воздух до давлений 10^{-3} Па. В ряде задач, например для определения микропримесей в смесях, в изучении физико-химии кластерообразования и кинетики ионно-молекулярных реакций требуются источники ионов с ионизацией при атмосферном давлении. В настоящее время ПВИ реализована при атмосферном давлении. Разработаны детекторы, позволяющие с уникальной чувствительностью обнаруживать следовые количества аминов и их производных в газовых средах, в том числе в атмосфере воздуха [2, 3]. Нельзя исключать того, что ионнообразование при ПВИ органических соединений в различных газовойздушных средах, включая атмосферу, зависит от состава и параметров реакционной среды над термоэмиттером [4] и может отличаться от ионнообразования в условиях высокого вакуума. Кроме того, многоатомные ионы, десорбированные с поверхности эмиттера, при движении в атмосфере спутного газа могут трансформироваться в результате процессов диссоциации, перезарядки, кластерообразования и др. Все это обуславливает необходимость исследования физических процессов, влияющих на ионнообразование и транспортировку ионов в атмосфере различных газов. Однако массспектрометрические исследования ПВИ органических соединений в различных газовойздушных средах при давлении вплоть до атмосферного в настоящее время отсутствуют.

В данной работе приведены результаты исследования ПВИ молекул триэтиламина (ТЭА) на поверхности молибдена и платины при атмосферном давлении воздуха. Известно, что в вакуумных условиях молекулы ТЭА на Мо эффективно образуют путем ПВИ

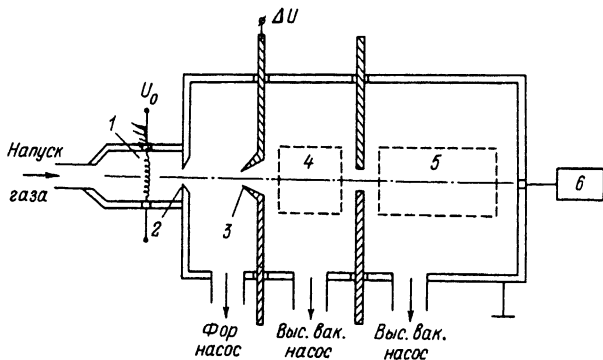


Рис. 1. Схема масс-спектрометра с поверхностно-ионизационным источником при атмосферном давлении.

1 - термоэмиттер, 2 - сопло, 3 - скиммер, 4 - ионно-оптическая система, 5 - масс-сепаратор МХ7304, 6 - система регистрации.

ионы $(M-H)^+$ с $M = 100$ а.е.м., ионы $(M-CH_3)^+$ с $M = 86$ а.е.м. и малоинтенсивную линию $(M+H)^+$ с $M = 102$ а.е.м. [5, 6].

При ионизации на платине состав ионов тот же, только интенсивность линий ионов $(M+H)^+$ относительно линии в спектре, полученном на Mo , больше.

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Ионизация молекул ТЭА осуществлялась непосредственно в атмосфере воздуха на термоэмиттере, находящемся под потенциалом $U = +600$ В и выполненном из молибденовой или платиновой проволоки. Система транспортировки ионов из областей с атмосферным давлением в высоковакуумную область масс-анализатора была аналогичной в [7]. Образующиеся при атмосферном давлении ионы через двухступенчатую систему дифференциальной откачки, включающую в себя камеру предварительной откачки до $P = 5$ Тор между соплом 2 и скиммером 3, направлялись во вторую камеру с $P = 5 \cdot 10^{-4}$ Тор, где размещалась ионно-оптическая система (4); пройдя ее, ионы поступали в масс-анализатор (МХ-7304). Между скиммером и соплом приложена разность потенциалов ΔU , подбором ее можно было регулировать эффективность транспортировки ионов из атмосферы воздуха в вакуум. Кроме того, варьирование ΔU позволяло изменять энергию столкновения ионов с молекулами спутного газа. Величина потока воздуха через систему обеспечивалась подбором ширины отверстия сопла 2 и равнялась 2 л/мин. Обычно расстояние между эмиттером и соплом устанавливалось 2 мм.

Регистрируемый в таких условиях эксперимента масс-спектр

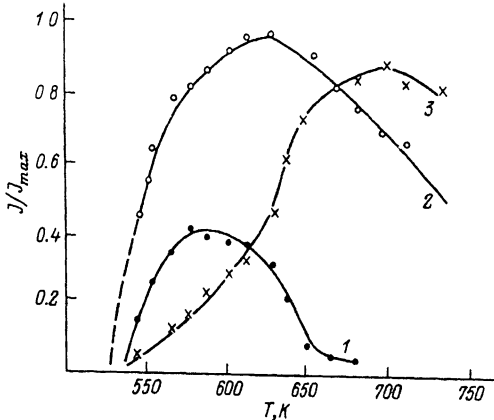


Рис. 2. Температурные зависимости ионных токов при поверхностной ионизации триэтиламина в атмосфере воздуха.

Масса ионов в атомных единицах масс и их тип: 1 - 102, $(M+H)^+$; 2 - 100, $(M-H)^+$; 3 - 86, $(M-R')^+$.

ПВИ зависит как от материала термоэмиттера и его температуры, так и от разности потенциалов ΔU . При $\Delta U \leq 120$ В он состоял из линий ионов $(M+H)^+$, $(M-H)^+$ и $(M-CH_3)^+$, и таким образом соответствовал составу ионов в масс-спектрах ПВИ триэтиламина в вакуумных условиях. Например, при $\Delta U = 120$ В масс-спектр ПВИ, полученный с эмиттером из Мо при $T = 600$ К и $U_0 = +600$ В, состоял из линий ионов с $M/e = 86$ (16.4 %), 100 (100 %) и 102 (38 %). Масс-спектры ПВИ с платиновым эмиттером отличаются аномально большой интенсивностью линий $(M+H)^+$ в сравнении с $(M-H)^+$. Например, в тех же условиях опыта масс-спектр ПВИ триэтиламина на платине был следующим: $M/e = 86$ (55 %), 100 (35 %) и 102 (100 %).

Температурные зависимости токов ионов (см. рис. 2) при $\Delta U \leq 120$ В соответствуют таковым, полученным в вакуумных условиях [5].

При увеличении ΔU в масс-спектрах появляются дополнительные линии, соответствующие продуктам распадов первичных ионов. Например, при $\Delta U = 240$ В масс-спектр состоит из линий ионов с $M/e = 20$ (22 %), 30 (18 %), 44 (70 %), 58 (13 %), 72 (40 %), 86 (6 %), 100 (100 %) и 102 (37 %).

При ионизации на свежеприготовленном молибденовом эмиттере первоначально в масс-спектрах присутствует ряд дополни-

тельных пиков с $M/e = 108, 112, 139$, превышающими молекулярную массу ТЭА. Интенсивность этих линий может достигать 50 % относительно основной линии с $M/e = 100$. Затем, по мере работы, она уменьшается, и эти линии исчезают после 2-4 часов работы.

Важно отметить, что в масс-спектрах ПВИ не наблюдались линии, соответствующие кластерным ионам с присоединением молекул воды, хотя в тех же условиях опыта при использовании радиоактивного источника ионизации (β источник 3H) такие кластерные ионы были. Возможно, это обусловлено естественным подогревом газовой смеси при ее прохождении через поверхностно-ионизационный источник ионов с нагретым до $T = 600$ К термоэмиттером.

Двухкратное увеличение длины пути при прохождении ионов от эмиттера до сопла 2 не приводило к заметному изменению интенсивности пиков или к появлению новых. Объяснить это можно высокой селективностью ПВИ по отношению к потенциалу ионизации ионизируемых путем ПВИ частиц. Потенциал ионизации частиц ($M+H$), ($M-H$) и ($M-CH_3$) существенно ниже потенциала ионизации молекул спутного газа, поэтому нейтрализация ионов за счет электронного обмена с его молекулами и, соответственно, образование других типов ионов спутного газа энергетически невыгодно.

Таким образом, приведенные результаты показывают, что при ПВИ молекул ТЭА в атмосфере воздуха состав десорбирующихся с ионизирующей поверхности ионов такой же, как и в вакууме. Однако состав и соотношение линий в регистрируемых масс-спектрах зависят от геометрии прибора, от потенциалов на электродах и от давления в камерах дифференциальной откачки. Очевидно, что выбор условий детектирования должен зависеть от природы ионизирующихся частиц и спутного газа.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] R a s u l e r e U.Kh., Z a n d b e r g E.Я. // Surface Ionization of Organic Compounds and its Applications. Progress in Surface Science. V.28(3/4). P. 181-418. Pergamon Press.
- [2] З а н д б е р г Э.Я., Р а с у л е в У.Х. // ЖАХ. 1972. Т. 27. №12. С. 2459-2464.
- [3] З а н д б е р г Э.Я., К а м е н е в А.Г., П а л е е в В.И., Р а с у л е в У.Х. // ЖАХ. 1980. Т. 35. № 6. С. 1188-1194.
- [4] Б о р е с к о в Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1988.
- [5] З а н д б е р г Э.Я., Р а с у л е в У.Х., Ш а р а п у д и н о в М.Ф. // ТЭХ. 1971. Т. 7. № 3. С. 363-369.

[6] Fujii T. // Int. J. Mass. Spectrom. and Ion Processes. 1984. V. 57. P. 163-174.

[7] Александров М.Л., Галль Н.Р., Красков Н.В., Куснер Ю.С., Николаев В.И. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 41. № 5. С. 203-205.

Поступило в Редакцию
5 апреля 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 12 26 июня 1990 г.

02; 07

© 1990

МОДЕЛЬ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ КОРОТКОЖИВУЩИХ УСИЛИВАЮЩИХ СРЕД

М.Я. Амусья, М.Л. Шматов

Предлагается простая модель для описания вынужденного излучения лазеров без зеркал, учитывающая динамическую эволюцию параметров среды.

В работах [1-6] для описания излучения инверсных сред, создаваемых при действии мощных лазеров на различные мишени, использованы выражения, полученные в предположении пространственного и временного постоянства параметров среды. Длина среды L в этих экспериментах порядка 1 см. Время прохождения светом такого пути $t_L = L/c$ (c - скорость света) - порядка 10^{-11} - 10^{-10} с, что сопоставимо с временем изменения параметров систем [7-10]. В работе [7] показаны результаты численного расчета интенсивности излучения в зависимости от времени. В работе [8] эта зависимость изучалась экспериментально при различных значениях L .

Мы рассматриваем одномерную модель без насыщения усиления. Для определенности положим, что среда имеет форму цилиндра, на оси которого в точке $x = X_D$ находится детектор (см. рисунок). Система резко включается в момент $t = 0$. Полагая, что при $t \geq 0$ число фотонов ΔN_{sp} , спонтанно излученных в нужном направлении участком длиной dx за время dt , определяется выражением

$$\Delta N_{sp} = j_0 \exp(-t/\tau) dt dx, \quad (1)$$

коэффициент усиления α изменяется по закону

$$\alpha(t) = \alpha_0 \exp(-t/\tau). \quad (2)$$