

02;11;12

Новый подход к поверхностной ионизации и дрейф-спектроскопии органических молекул

© О.А. Банных, К.Б. Поварова, В.И. Капустин

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
117911 Москва, Россия,
e-mail: Povarova@ultra.imet.ac.ru

(Поступило в Редакцию 15 апреля 2002 г.)

Предложена новая физическая модель поверхностной ионизации органических молекул из класса аминов на окисленной поверхности переходных металлов, согласно которой процесс ионизации протекает с захватом протонов или гидраксильных групп, образующихся на поверхности оксидов при адсорбции молекул воды. Адекватность предложенной модели подтверждена результатами экспериментальных исследований поверхностной ионизации тестовых аминов: новокаина, бенкаина, димедрола и т.д. Предложена теория дрейфового движения ионных пучков, учитывающая роль объемного заряда, и показано, что величина $P_i = \mu j / \varepsilon_0 v_g^2$, где μ — подвижность ионов, j — плотность ионного тока, ε_0 — диэлектрическая постоянная, v_g — продольная газовая скорость ионов, играет роль первеанса интенсивных дрейфовых ионных пучков. Разработан дрейф-спектрометр нового типа с поверхностно-ионизационным источником ионов.

Введение

Физическое явление ионизации атомов и молекул на поверхности нагретого твердого тела в условиях вакуума известно давно и первоначально изучалось применительно к ионизации атомов щелочных металлов и щелочно-галлоидных солей на поверхности тугоплавких и благородных металлов [1]. При этом полученные экспериментальные данные успешно интерпретировались в рамках известного уравнения Саха–Ленгмюра [2].

В середине 60-х годов было обнаружено явление селективной поверхностной ионизации молекул некоторых типов органических соединений, в частности аминов, на нагретой и предварительно окисленной поверхности тугоплавких металлов (вольфрама, молибдена, рения) в условиях среднего вакуума [3] и атмосферы воздуха [4]. Процесс поверхностной ионизации предполагался протекающим в две стадии: диссоциации органической молекулы M на поверхности адсорбента на фрагменты типа $(M - H)$ и $(M - R)$, где H — атом водорода, R — один из радикалов молекулы M , и десорбции фрагментов $(M - H)^+$ и $(M - R)^+$ в виде ионов с передачей одного электрона твердому телу [5,6]. Рассмотрение этого процесса в рамках уравнения Саха–Ленгмюра приводило к следующему выражению для величины тока ионов с поверхности твердого тела [5,6]:

$$I_i(T) = evS\gamma_i(T)\beta_i(T, E), \quad (1)$$

где T — температура; E — напряженность электрического поля у поверхности твердого тела; $I_i(T)$ — ток ионов i -го типа с поверхности твердого тела, e — заряд электрона, v — поток органических молекул на единицу площади поверхности твердого тела; S — площадь поверхности твердого тела; $\gamma_i(T)$ — поправочный коэффициент, называемый в [5] коэффициентом преобразования потока органических молекул в частицы

i -го типа; $\beta_i(T, E)$ — коэффициент поверхностной ионизации частиц i -го типа, равный [5],

$$\beta_i(T) = \frac{1}{1 + \frac{1}{A_i(T)} \exp\left(\frac{V_i - \phi - (eE)^{1/2}}{kT}\right)}, \quad (2)$$

где V_i — адиабатический потенциал ионизации частиц i -го типа, $A_i(T)$ — отношение статических сумм ионного и нейтрального состояния частиц i -го типа, ϕ — так называемая „ионная работа выхода“ твердого тела.

Традиционный подход к поверхностной ионизации органических молекул, на наш взгляд, неадекватно отражает данное физическое явление, так как, во-первых, приводит к необходимости вводить понятие „ионной работы выхода“ твердого тела, не имеющее определенного физического смысла, во-вторых, не объясняет экспериментально наблюдаемые зависимости ионного тока от величины напряженности электрического поля, в третьих, не объясняет появление в спектрах ионов типа $(M+H)^+$, $(M-H-2nH)^+$ и $(M-R-2nH)^+$, в четвертых, не объясняет „концентрационные зависимости“ ионного тока, т.е. зависимости величины ионного тока от величины потока органических молекул на поверхность твердого тела, и, в-пятых, не объясняет саму причину селективности ионизации органических молекул аминов на поверхности окисленных тугоплавких металлов.

Физическая модель поверхностной ионизации

При рассмотрении поверхностной ионизации органических молекул аминов необходимо учитывать особенности электронного строения аминогрупп, входящих в данные соединения, а также особенности строения поверхности оксидов металлов.

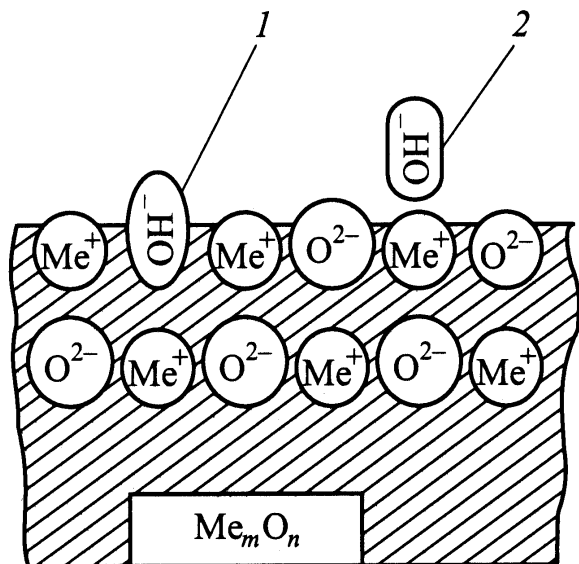
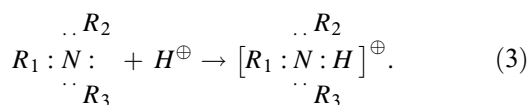


Рис. 1. Модель поверхности оксида Me_mO_n : 1 — кислотный центр Бренстеда {КЦБ}, 2 — основной центр Бренстеда {ОЦБ}.

На рис. 1 приведена модель поверхности оксида, содержащая так называемые кислотные {КЦБ} 1 и основные {ОЦБ} 2 центры Бренстеда [7]. Указанные центры образуются на поверхности оксидов W, Mo, Re, Al, Zr, Mg и т.д. и представляют собой ионы водорода и гидроксильной группы, хемосорбированные соответственно на ионах кислорода и металла оксида в результате диссоциативной адсорбции на его поверхности молекул воды. Поверхность оксида, содержащая активные центры типа {КЦБ} и {ОЦБ}, может инициировать протекание поверхностных реакций с обменом протонами и гидроксил-ионами.

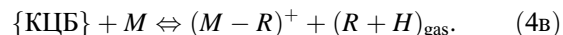
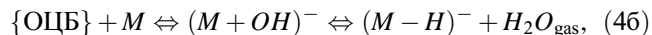
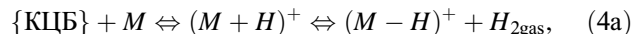
Известно, что в молекуле органического соединения из класса аминов у атомов азота имеется одна свободная пара валентных электронов [8], которая может присоединять протон с образованием вторичного иона при одновременном формировании у этого протона замкнутой электронной орбитали



Роль протона в реакции (3) может выполнять и ион щелочного металла, например натрия. Однако конфигурация такого вторичного иона будет менее устойчивой, так как величина электронного сродства натрия $S_{Na} = +0.08 \text{ eV}$ меньше электронного сродства атома водорода $S_H = +0.75 \text{ eV}$ [1].

Таким образом, образование ионов аминов на поверхности оксида может протекать без электронного обмена между органическими молекулами и поверхностью ок-

сида, а сам процесс ионизации может быть представлен последовательностью реакций ионизации



Так как уравнение Саха–Ленгмюра к реакциям (4a)–(4в) неприменимо, то скорость поверхностной ионизации органических молекул (величины ионного тока) по данным реакциям может быть рассчитана, например, с использованием методов теории абсолютных скоростей реакций [9]

$$I_i(T) = A \frac{P^n}{T^{5/2}} \exp\left(-\frac{\Delta W - (eE)^{1/2}}{kT}\right), \quad (5)$$

где A — константа; P — парциальное давление пара или газа органических молекул у поверхности оксида; ΔW — энергия активации десорбции иона с поверхности оксида; n — порядок реакции, определяемый кратностью связей адсорбированной органической молекулы с поверхностью оксида.

На рис. 2 приведены температурные зависимости фонового ионного тока в условиях атмосферы воздуха с поверхности окисленного молибдена для положительных (кривая I) и для отрицательных (кривая II) ионов. Пик 1 ионного тока соответствует десорбции ионов гидроксила с центров типа {ОЦБ}, пик 2 — десорбции протонов с центров {ОЦБ}, пик 3 — десорбции протонов с центров {КЦБ}, пики 4 связаны с фазовым переходом в слое оксида молибдена при температуре 467°C , а эквидистантные пики 5 — с тепловыми колебаниями ионов водорода на поверхности оксида. В табл. 1 приведены основные характеристики центров Бренстеда окисленного молибдена, рассчитанные по данным рис. 2. При

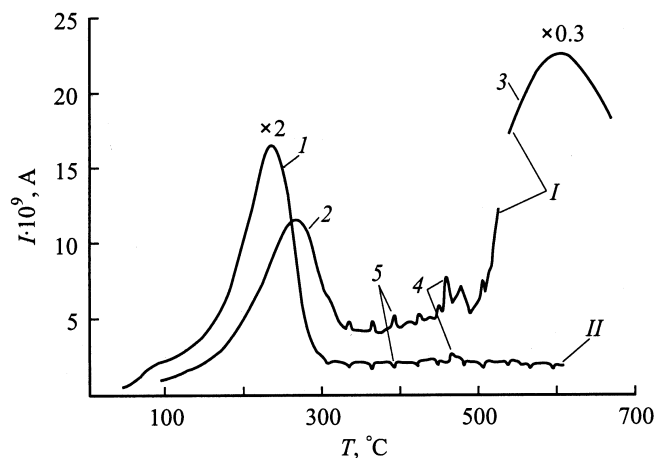


Рис. 2. Термограммы фоновых токов положительных (I) и отрицательных (II) ионов в условиях атмосферы воздуха с поверхности окисленного Mo.

Таблица 1. Характеристики центров Бренстеда окисленного молибдена

Тип десорбирующего иона	Тип центра Бренстеда	Температура максимума десорбции, °С	Энергия активации десорбции, eV
H ⁺	Основной	268	1.36
OH ⁻	”	234	1.27
H ⁺	Кислотный	610	2.34

этом частота основной моды колебаний ионов водорода на поверхности окисленного молибдена, рассчитанная по положению пиков 5, равна $6.4 \cdot 10^{11}$ Hz.

Конструкция дрейф-спектрометра

Нами был разработан и испытан новый тип дрейф-спектрометра с поверхностной ионизацией паров органических молекул, подаваемых в прибор в потоке газа-носителя. Схема спектрометра приведена на рис. 3.

Эмиттер ионов 1, осуществляющий функцию селективной ионизации органических молекул, выполнен на основе окисленного молибдена. Поддержание рабочей температуры эмиттера ионов в интервале 200–500°С обеспечивает нагреватель 2. Анализируемая проба М, содержащая органические молекулы аминов, подается в потоке газа-носителя Q₁, в качестве которого использован воздух атмосферного давления. Транспорт ионов в приборе осуществляется потоком транспортирующего газа Q₀, в качестве которого также использован воздух атмосферного давления.

Ионы органических молекул, образовавшиеся на эмиттере 1 с плоской конфигурацией рабочей поверхности, вытягиваются ионной линзой 3, направляются в анализатор поперечной дрейфовой подвижности 4 и регистрируются в цепи коллектора ионов 6. Для повышения эффективности сбора ионов использован супрессор ионов 5.

Известно [10,11], что дрейфовая скорость ионов V_D в условиях атмосферы воздуха зависит от величины напряженности электрического поля E в пространстве

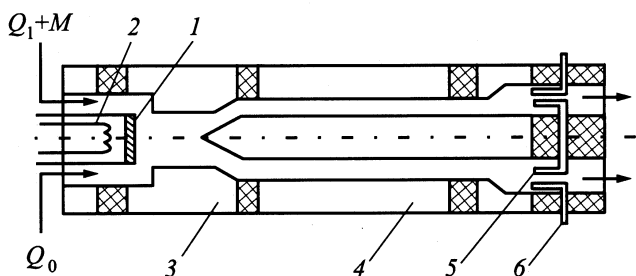


Рис. 3. Схема дрейф-спектрометра с селективным поверхностно-ионизационным эмиттером ионов органических молекул.

дрейфа и определяется выражением

$$V_D = \mu_0(1 + \alpha E^2)E, \quad (6)$$

где μ_0 — подвижность иона при малых электрических полях, α — нелинейная часть дрейфовой подвижности, причем μ_0 и α могут быть как положительными, так и отрицательными в зависимости от структуры органической молекулы и ее электрического заряда.

Для идентификации ионов в дрейф-спектрометрах поперечной подвижности между внешним и центральным электродами анализатора 4 обычно прикладывают электрическое поле с напряженностью до 30 kV/cm, в котором и происходит сепарация ионов по величине нелинейной части их дрейфовой подвижности [12,13]. Напряжение на анализаторе состоит из двух составляющих: импульсного несимметричного напряжения с частотой 500–800 kHz, с импульсом положительной полярности величиной U и длительностью τ и импульсом отрицательной полярности величиной $U/2$ и длительностью 2τ , а также постоянного напряжения развертки спектра, изменяемого в интервале +10 – –10 V.

Объемный заряд в дрейфовом движении ионов

Дрейфовое движение ионов в газе атмосферного давления обычно рассматривают без учета их объемного заряда [10]. Однако при величинах ионных токов выше 10^{-9} – 10^{-10} А роль объемного заряда может оказаться весьма существенной.

Решение уравнения Пуассона для дрейфового движения ионов с поверхности эмиттера ионов в плоском зазоре величиной d в отсутствие продольного газового потока приводит к следующему выражению для вольт-амперной характеристики такого диода:

$$j = \frac{9}{8} \frac{\epsilon_0 \mu}{d^3} U^2, \quad (7)$$

где j — плотность тока коллектора ионов, U — напряжение между эмиттером и коллектором ионов.

Совместное решение уравнения Пуассона и уравнения движения ионов в трубке дрейфа, в которой имеется газовый поток вдоль оси z трубки, приводит к следующему выражению для радиуса r первоначально параллельного пучка ионов с радиусом r_0 :

$$r = r_0[1 + P_i^* z/2]^{1/2}. \quad (8)$$

Величина $P_i = \mu j / \epsilon_0 v_g^2$, где μ — подвижность ионов, j — плотность ионного тока, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, v_g — продольная газовая скорость ионов (играет роль первоанса интенсивных ионных пучков).

В качестве примера на рис. 4 для различных значений ионного тока приведены рассчитанные по (8) траектории границ первоначально параллельного ионного пучка с радиусом 0.5 mm при движении его в трубке

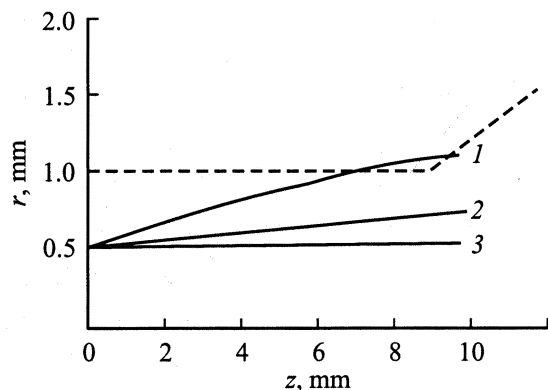


Рис. 4. Расчетные контуры осесимметричного ионного пучка в трубке дрейфа диаметром 1 mm при расходе газа-носителя 3.5 l/min и токе пучка, А: 1 — $1 \cdot 10^{-8}$, 2 — $3 \cdot 10^{-9}$, 3 — $3 \cdot 10^{-10}$.

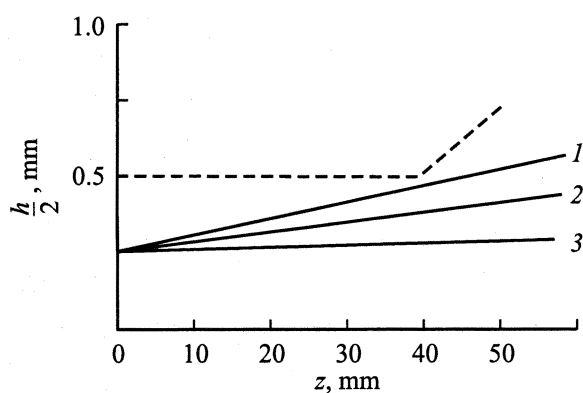


Рис. 5. Расчетные контуры ленточного ионного пучка в плоском канале с зазором 1 mm при расходе газа-носителя 3.5 l/min и токе пучка, А: 1 — $5 \cdot 10^{-11}$, 2 — $3 \cdot 10^{-11}$, 3 — $1 \cdot 10^{-11}$.

дрейфа радиусом 1 mm и длиной 9 mm (контур трубы дрейфа нанесены пунктирной линией) и расходе транспортирующего газа 3.5 l/min вдоль оси трубы. Видно, что „пропускная способность“ такой трубы дрейфа не превышает $7 \cdot 10^{-9}$ Å.

Аналогичным образом ширина a ленточного ионного пучка, входящего симметрично в плоский зазор, будет изменяться в соответствии с выражением

$$a = a_0[1 + P_i^* z], \quad (9)$$

где a_0 — первоначальная ширина ионного пучка.

В качестве примера на рис. 5 для различных значений ионного тока приведены рассчитанные траектории границ ленточного пучка с первоначальной шириной 0.5 mm при движении его в плоском канале шириной 35 mm, длиной 40 mm и расстоянием между обкладками канала 1 mm при расходе транспортирующего газа 3.5 l/min. Видно, что „пропускная способность“ такого канала не превышает $5 \cdot 10^{-11}$ Å.

Наличие объемного заряда осесимметричных или ленточных ионных пучков сопровождается появлением

потенциала на осевой линии ионных пучков, причем величина данного потенциала в зависимости от величин ионного тока и расхода транспортирующего газа по нашим расчетам может достигать 200–300 V.

Расчеты, выполненные для ионных пучков, движущихся в несимметричном плоском зазоре, показали, что в данном случае появляется поперечная составляющая ионного тока даже при отсутствии разности потенциалов между стенками плоского канала.

Развитый нами подход, учитывающий роль объемного заряда в дрейфовом движении ионных пучков, позволил оптимизировать геометрию дрейф-спектрометра, показанного на рис. 3.

Поверхностная ионизация аминов

Измерение физических характеристик поверхностной ионизации органических молекул тестовых аминов было проведено на дрейф-спектрометре, показанном на рис. 3. Микропробы тестовых веществ массой 1 ng–10 µg вносили в поток газа-носителя на нагревательной спирали, после чего пробы испаряли с помощью импульсного нагрева спирали за время 2–3 s. При фиксированном значении температуры эмиттера ионов с использованием двухкоординатного самописца и временной развертке по оси x , по оси y регистрировали импульсы тока первого коллектора. Для каждого значения температуры эмиттера, каждого значения напряжения эмиттер–первый коллектор и каждой величины микропробы проводили 5–7 измерений, при этом, изменяя величину напряжения

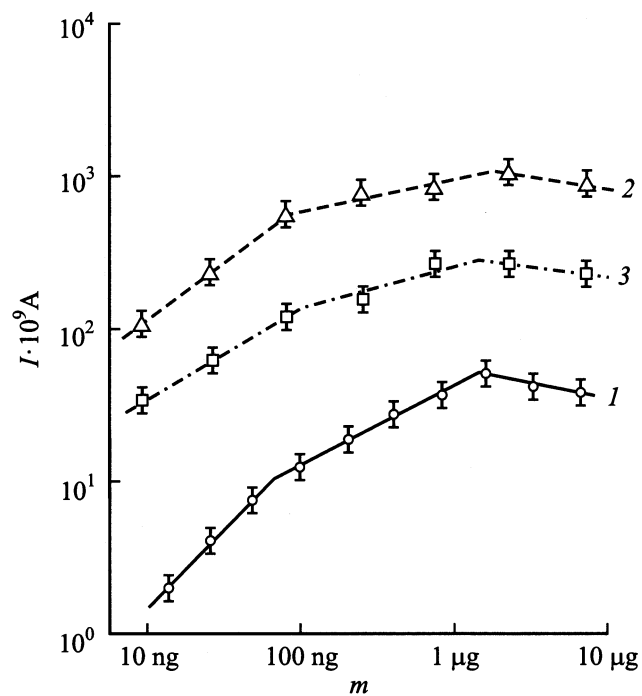


Рис. 6. Зависимость тока положительных ионов от величины дозы органических молекул аминов: новокаина (1), бенкаина (2), димедрола (3).

Таблица 2. Параметры ионизации молекул новокаина на окисленной поверхности молибдена

Доза новокаина в потоке воздуха, нанограмм	Энергия активации десорбции иона, eV	Порядок реакции ионизации, а.и.	Эффективность ионизации, C/mol
3300	1.77	-1/6	20
400	1.29	1/2	100
50	1.26	1	200

эмиттер–первый коллектор, строили вольт-амперные характеристики диодного промежутка.

Все экспериментально полученные вольт-амперные характеристики имели два характерных участка, граница между которыми лежала в интервале 120–200 V в зависимости от температуры эмиттера, величины микропробы и потока транспортирующего газа. При этом „низковольтная“ часть вольт-амперных характеристик хорошо описывалась уравнением (7), а „высоковольтная“ — уравнением (5). С учетом данного уравнения находили величину тока ионов при нулевом электрическом поле у поверхности эмиттера, которая дальше обрабатывалась для определения энергии активации десорбции ионов с поверхности эмиттера и величины порядка реакции десорбции, входящих в уравнение (5).

На рис. 6 приведены экспериментальные зависимости величины тока положительных ионов при поверхностной ионизации органических молекул новокаина, бенкаина и димедрола от величины дозы, вводимой в зону ионизации. На всех концентрационных зависимостях имеются характерные области, отличающиеся тангенсом угла наклона, а значит, и величиной порядка реакции десорбции ионов. В качестве примера в табл. 2 приведены значения порядка реакции десорбции, а также значения энергий активации десорбции для новокаина, определенные нами из температурных зависимостей токов положительных ионов для указанных характерных областей.

Дрейф-спектры тестовых аминов

Разработанный дрейф-спектрометр с поверхностной ионизацией органических молекул, показанный схематично на рис. 3, обладает более высокими аналитическими и эксплуатационными характеристиками, чем известные дрейф-спектрометры.

В качестве примера на рис. 7 приведен дрейф-спектр одного из тестовых аминов — хинина гидрохлорида при концентрации его в потоке газа-носителя, равной $1 \cdot 10^{-10} \text{ g/cm}^3$. Дрейф-спектр данного вещества, так же как и спектры других исследованных нами аминов, содержит два пика: основной при величине напряжения развертки, близкой к нулю, и боковой при отрицательном напряжении смещения, равном для хинина гидрохлорида 4.15 V. Положения указанных пиков позволяют определить величины нелинейной части дрейфовой подвижности α этих пиков, причем значения этих величин

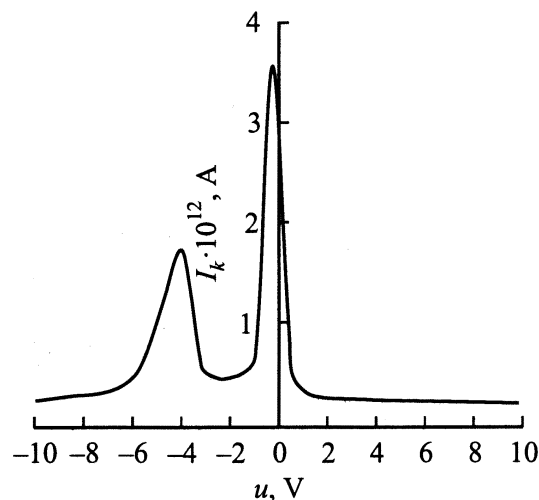
Таблица 3. Коэффициенты нелинейной дрейфовой подвижности ионов некоторых типов органических молекул из класса аминов

Пик в спектре	$\alpha, \cdot 10^{10}, \text{ cm}^2/\text{V}^2$				
	Новокаин	Папаверин	Димедрол	Бенкаин	Хинин
Основной	+0.018	-0.045	-0.034	+0.034	+0.023
Боковой	-0.65	-0.21	-0.53	-0.50	-0.94

индивидуальны для каждого типа органических молекул. В табл. 3 приведены значения величин α для нескольких исследованных нами тестовых органических соединений из класса аминов.

Таким образом, прибор позволяет осуществлять групповую идентификацию класса органических молекул в пробе: при использовании соответствующего материала эмиттера само наличие ионного тока эмиттера свидетельствует о присутствии в пробе органических молекул из класса аминов.

Количественный анализ содержания органических молекул в пробе осуществляется по величине тока эмиттера ионов и по величине тока коллектора ионов. В качестве примера на рис. 8 приведена концентрационная зависимость чувствительности прибора по величине тока эмиттера для новокаина (кривая 1), а также концен-

**Рис. 7.** Дрейф-спектр хинина гидрохлорида при величине концентрации в потоке воздуха $1 \cdot 10^{-10} \text{ g/cm}^3$.

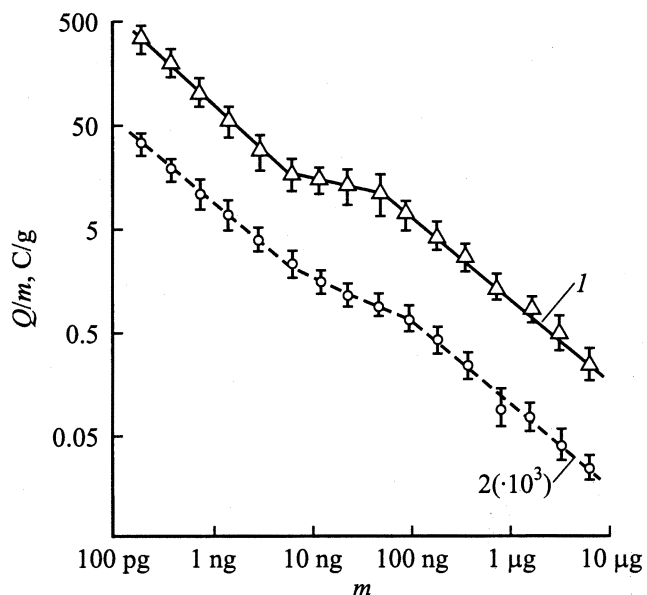


Рис. 8. Зависимости чувствительности дрейф-спектрометра от величины пробы новокаина в цепи эмиттера ионов (1) и коллектора ионов (2).

традиционная зависимость чувствительности прибора для новокаина по величине тока коллектора (кривая 2).

Идентификация типа органических молекул из группы аминов в пробе осуществляется по положению пиков в дрейф-спектре прибора, т. е. по величинам нелинейной части дрейфовой подвижности ионов двух пиков спектра $\alpha_{1,2}$.

Разработанный прибор не чувствителен к величине влажности газа-носителя и транспортирующего газа и позволяет проводить анализ твердых и жидких микропроб, микросборов с поверхности предметов, а также анализ проб воздуха в режиме его протока через прибор или в режиме накопления органических микропримесей воздуха в специальных сорбентах. При этом чувствительность прибора достигает $1 \cdot 10^{-16}$ г (проба) или $3 \cdot 10^{-17}$ г/см³ (концентрация) по току эмиттера и $1 \cdot 10^{-12}$ г (проба) или $3 \cdot 10^{-13}$ г/см³ (концентрация) по току коллектора. Дрейф-спектрометр имеет размер $200 \times 50 \times 60$ мм, массу 0.8 кг и может быть использован в малогабаритных и переносных приборах для обнаружения наркотических и взрывчатых веществ [14].

Заключение

1. Предложена новая физическая модель селективной поверхностной ионизации аминов на поверхности окисленных переходных металлов в условиях атмосферы воздуха. Модель хорошо объясняет основные экспериментальные закономерности данного физического явления: наличие селективности ионизации, зависимости ионного тока от концентрации аминов, температуры и величины

напряженности электрического поля у поверхности оксида металла.

2. Предложен новый подход к явлению дрейфового движения ионов в газе атмосферного давления, учитывающий влияние объемного заряда ионов на траектории их движения, в том числе при наличии газового потока в канале дрейфа ионов. Введено понятие первеанса дрейфового движения интенсивных ионных пучков.

3. Разработан новый тип дрейф-спектрометра, содержащий поверхностно-ионизационный эмиттер ионов, и показано, что чувствительность такого прибора на два-три порядка выше чувствительности приборов аналогичного назначения, но содержащих радиоизотопные источники ионов.

4. Экспериментально определены параметры нелинейной дрейфовой подвижности ряда аминов: новокаина, бенкаина, папаверина, хинина гидрохлорида, димедрола.

Список литературы

- [1] Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966, 564 с.
- [2] Rasulev U.Kh., Zandberg E.Ya. // Progress in Surf. Sci. 1988. Vol. 28. N 3/4. P. 181–212 [3] Зандберг Э.Я., Ионов Н.И. // ДАН СССР. 1962. Т. 141. С. 181–212.
- [3] Зандберг Э.Я., Ионов Н.И. // ДАН СССР. 1962. Т. 141. С. 139–142.
- [4] US Patent № 5038544. G 01N33/00. 1991.
- [5] Назаров Э.Г., Расулев У.Х. Нестационарные процессы поверхностной ионизации. Ташкент: Фан, 1991. 204 с.
- [6] Rasulev U.Kh. // Int. Ion Mob. Spec. 2001. Vol. 4. N 2. P. 13–18.
- [7] Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. Пер. с англ. М.: Мир, 1980. 488 с. (Morrison S.R. The Chemical Physics of Surface. New York: Plenum Press, 1977).
- [8] Потанов В.М. Органическая химия. М.: Просвещение, 1970. 390 с.
- [9] Лушина А.И. Основы химической термодинамики и кинетики химических реакций. М.: Машиностроение, 1981. 240 с.
- [10] Мак-Даниель И., Мэзон Э. Подвижность и диффузия ионов в газах. Пер. с англ. М.: Мир, 1976. 423 с. (McDaniel E., Mason E. The Mobility and Diffusion of Ions in Gases. New York: John Wiley and Sons, 1973).
- [11] Nazarov E.G., Miller R.A., Eiceman G.A. et al. // Int. J. Ion Mob. Spec. 2001. Vol. 4. N 2. P. 43–46.
- [12] McGann W. // Proc. SPIE. 1996. Vol. 2937. P. 78–88.
- [13] Carnahan B., Day S., Kouznetsov V. et al. // Proc. SPIE. 1996. Vol. 2937. P. 106–119.
- [14] Review of the In Vision Technologies Inc. (US). ICAO Journal. 1995. N 12. P. 11–13.