

13.2

Исследование диссоциативной поверхностной ионизации молекул тебаина нестационарными методами поверхностной ионизации

© Г.Т. Рахманов¹, Д.Т. Усманов²¹ Национальный университет Узбекистана им. М. Улугбека, Ташкент, Узбекистан² Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А. Арифова АН Узбекистана, Ташкент, Узбекистан

E-mail: rakhmanov.gt@mail.ru

Поступило в Редакцию 14 марта 2022 г.

В окончательной редакции 1 августа 2022 г.

Принято к публикации 30 августа 2022 г.

Адсорбция и поверхностная ионизация молекул тебаина ($C_{19}H_{21}O_3N$) с $m/z = 311$ на поверхности окисленного вольфрама исследованы нестационарными методами модуляции напряжения и модуляции потока в единичных условиях эксперимента с помощью высоковакуумной масс-спектрометрической установки с использованием „черной“ камеры, все стенки которой охлаждаются жидким азотом. Определены константа скорости K^d и энергия активации E^d реакции диссоциации предварительно адсорбированных молекул тебаина с разрывом связи $(C-C)_\beta$ с образованием ионизирующихся радикалов путем поверхностной ионизации. Определены константа скорости K^0 и энергия активации термодесорбции E^0 , а также предэкспоненциальные множители в уравнении непрерывности для радикалов $C_{11}H_{12}ON^+$ ($m/z = 174$) при адсорбции молекул тебаина с $m/z = 311$.

Ключевые слова: поверхностная ионизация, адсорбция, нестационарные процессы, константа скорости термодесорбции, энергия активации.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.20.53692.19186

Нестационарные процессы поверхностной ионизации (ПИ) позволяют определить кинетические характеристики термодесорбции (среднее время жизни адсорбированных частиц по отношению к их десорбции как в заряженном, так и в нейтральном состоянии, энергии активации десорбции и энтропийные множители в уравнениях десорбции) и гетерогенных реакций диссоциации на поверхности (константы гетерогенной реакции диссоциации, характеристическое время реакции), которые позволяют глубже понимать процесс взаимодействия частиц с поверхностью твердого тела [1–3].

При ПИ нестационарность создается путем изменения какого-либо параметра, влияющего на изменение поверхностной концентрации $N(t)$. Как известно, это изменение концентрации определяется уравнением непрерывности концентрации [2]:

$$\frac{dN(t)}{dt} = v - K(T)N(T), \quad (1)$$

где v — поток частиц, поступающих на поверхность, T — температура адсорбента, $K(T)$ — сумма констант скоростей всех гетерогенных процессов, влияющих на поверхностную концентрацию ионизируемых частиц. В случае ПИ молекулярных потоков $K(T)$ определяется как сумма констант скоростей десорбирующихся атомов в заряженном $K^+ = C \exp(-E^+/kT)$ и нейтральном $K^0 = D \exp(-E^0/kT)$ состояниях (где E^+ и E^0 — энергии активации десорбции, C и D — энтропийные множители) и константы скорости гетерогенной реакции диссоциации молекул на поверхности $K^d = G \exp(-E^d/kT)$

(где E^d — энергия гетерогенной реакции диссоциации молекул, G — энтропийный множитель).

Решение этих уравнений с помощью метода модуляции напряжения (ММН) [4] и метода модуляции потока (ММП) [5] показывает, что изменение поверхностной концентрации i -х частиц $n_i(t)$ и соответственно их ионного тока $I_i(t)$ не следует экспоненциальному закону и зависит как от K_M , так и от K_i . Однако для ММН можно выделить случаи, когда изменения тока ΔI_i и поверхностной концентрации i -х частиц $\Delta n_i(t)$ могут быть описаны следующей экспоненциальной зависимостью:

$$\Delta I_i \sim \Delta n_i(t) = \Delta n_{\max} \exp[-K_i(T)t]. \quad (2)$$

Для этого необходимо, чтобы при изменении полярности электрического поля ММН не было увеличения поверхностной концентрации исходных молекул $N(t)$. Это возможно, если $K_M^+ \ll K_M^0 + K_M^d$, например в том случае, когда исходные молекулы не десорбируются в виде ионов из-за относительно высокого значения потенциала ионизации и превращения их на поверхности в другие частицы, ионизируемые путем ПИ. В виде ионов с большой эффективностью десорбируются продукты диссоциации молекул и не десорбируются молекулярные ионы M^+ исследованного образца [1]. Поэтому кинетические характеристики термодесорбции некоторых многоатомных частиц, включая их радикалы — продукты реакции диссоциации исходных молекул на поверхности окисленного вольфрама, были определены экспериментально ММН [6].

В отличие от ММН метод модуляции потока для ПИ продуктов реакции диссоциации исходных молекул не

дает однозначных результатов. Решение уравнения (1) для этого случая было получено в [6]:

$$\Delta n_i = A \exp[-K_M(T)t] + B \exp[-K_i(T)t]. \quad (3)$$

Таким образом, как при ионизации атомных потоков, так и при диссоциативной ПИ молекул в условиях ММП нарастание и спад поверхностной концентрации и соответственно ионного тока должны быть симметричными. Отличие же заключается в том, что при ионизации молекулярных потоков в общем случае спад ионного тока не является экспоненциальной функцией. Однако если получаемые в опытах зависимости $I_i(t) \sim n_i(t)$ оказываются экспонентами, то это означает, что в выражении (3) главенствующую роль играет один из входящих в него членов. Если $K_M \ll K_i$, то в этом случае $I_i(t) \sim n_i(t) \sim A \exp[-K_M t]$ и по изменению во времени тока i -х радикалов определяются вероятность убыли и среднее время жизни исходных молекул, из которых они образуются на поверхности эмиттера. Если $K_M \gg K_i$, то $I_i(t) \sim n_i(t) \sim B \exp[-K_i t]$, в этом случае ток i -х частиц определяется кинетическими характеристиками их термодесорбции. Чтобы установить, определяются ли по зависимостям $\ln I_i(t) = f(t)$ величины, относящиеся к радикалам или молекулам, нужны дополнительные сведения. Эти дополнительные сведения могут быть получены путем изучения систем, подобных системам адсорбат–адсорбент, при единых экспериментальных условиях с помощью ММН и ММП, так как в ММН всегда определяют кинетические характеристики термодесорбции продуктов гетерогенной реакции диссоциации исходных молекул. Если кинетические характеристики, определенные обоими методами, совпадают, т.е. $K_m \gg K_i$, полученные характеристики можно отнести к ионизации продуктов гетерогенной реакции диссоциации исходных молекул на поверхности. Если же полученные двумя методами результаты не совпадают, то величины, определенные ММП, можно отнести к кинетическим характеристикам исходных молекул ($K_m > K_i$). Если в системе адсорбат–адсорбент молекулы не десорбируются в виде молекулярных ионов, но диссоциируют на поверхности адсорбента с образованием легкоионизируемых путем ПИ радикалов, то из (3) можно получить, что $K_M \cong K_M^d$. Поэтому, используя ММН и ММП в единых экспериментальных условиях, можно определить также кинетические характеристики гетерогенной реакции диссоциации: константу скорости гетерогенной реакции диссоциации K_M^d , энергию активации E^d и энтропийный множитель G . В настоящей работе исследована диссоциативная ПИ молекул тебаина на поверхности окисленного вольфрама. Для этих рассматриваемых органических молекул до сих пор не определены кинетические характеристики термодесорбции и характеристическое время гетерогенной реакции диссоциации на поверхности. В работе приведены результаты исследования диссоциативной ПИ молекул тебаина, для которой можно применить ММН и

ММП, т.е. встречается случай, когда $K_M^+ \cong 0$, $K_M \cong K_M^d$, $K_i^+ \geq K_i^0$, $K_i^+ \geq K_i^0 + \sum_m K_{im}^d$ (K_{im}^d — скорость диссоциации молекул на другие (m) виды частиц). Молекулы тебаина были хорошо изучены в стационарных условиях методом ПИ [7–9]. Кроме того, тебаин был изучен масс-спектрометрическими методами, такими как электронная ионизация, электроспрейная ионизация, химическая ионизация, а также другими ионизационными методами в вакууме и атмосферном воздухе [10–19].

В работе использована высоковакуумная масс-спектрометрическая установка. Эмиттером (адсорбентом) служила вольфрамовая лента толщиной $10 \mu\text{m}$, длиной 40 mm и шириной 1 mm . После высокотемпературного отжига текстурированная лента окислялась в режиме, описанном в [2,3], и имела работу выхода $\phi_i^* \cong 6.5 \text{ eV}$ и $\phi_e^* \cong 5.8 \text{ eV}$. Температура эмиттера измерялась с помощью пирометра ВИМП-015М. Потоки адсорбата были получены путем испарения веществ из кнудсеновских ячеек, выполненных из кварцевого стекла. Эмиттер был помещен в „черную“ камеру, все стенки которой охлаждались жидким азотом. Поэтому на эмиттер поступали только молекулы, „прямо смотрящие“ из отверстия кнудсеновской ячейки на центральную часть эмиттера. Остальные и рассеянные молекулы замораживались на стенке „черной“ камеры. Остаточное давление в приборе было $\sim 10^{-6} \text{ Pa}$. Методика модуляции напряжения у поверхности эмиттера была, как и в [4–6], с регулируемым временем запираения ионов, со временем задержки сигнала не более 10^{-5} s . Для предотвращения загрязнения эмиттера продуктами разложения исследуемых молекул [1] использовались минимальные потоки молекул на поверхности и была предусмотрена возможность подачи на поверхность эмиттера потока кислорода ($\sim 5 \cdot 10^{13} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$).

Экспериментально определены кинетические характеристики термодесорбции радикалов $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}^+$ и гетерогенной реакции диссоциации молекул при адсорбции молекул тебаина на поверхности W_xO_y . Исследование молекул тебаина связано с тем, что их ПИ была хорошо изучена в стационарных условиях [7–9]: определена энергия сублимации [7], а также энергия активации термодесорбции в атмосфере воздуха [8]. Структурная формула иона $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}^+$ с $m/z = 174$ приведена в работе [7]. Масс-спектры, полученные при ионизации молекул тебаина на поверхности окисленного вольфрама (рис. 1), и температурные зависимости тока ионов радикалов $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}^+$ в пределах ошибок совпадают с зависимостями из работы [7]. Анализ полученных масс-спектров показал, что в основном десорбируются продукты гетерогенной реакции диссоциации, так как они имеют относительно низкий потенциал ионизации V , и ионизируются эти радикалы на поверхности окисленного W с коэффициентом ионизации β , близким к единице. Поэтому для ионов радикала $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}^+$ $K_i^+ \gg K_i^0 + K_{im}^d$, и в ММН получим резкий пик ионного тока при увеличении поверхностной концентрации $n_i(t)$ ионизирующихся i -х частиц. После того как были

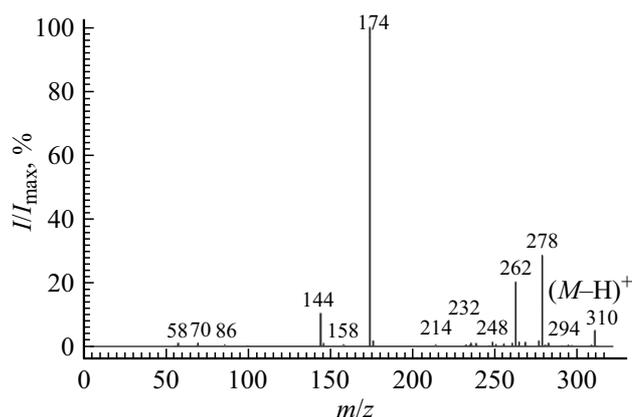


Рис. 1. Масс-спектр ПИ тебаина на окисленном вольфраме (температура эмиттера $T_e = 1000$ К).

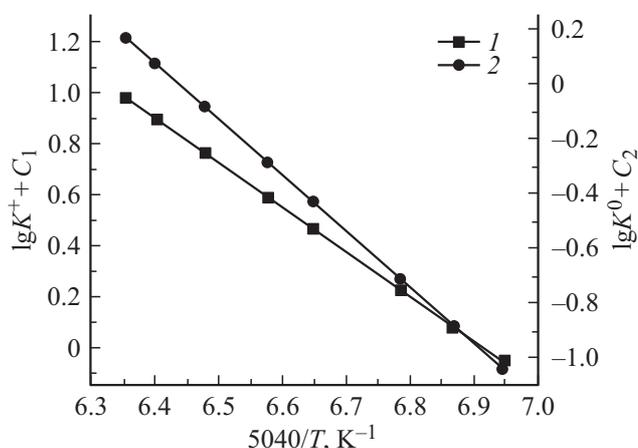


Рис. 2. Зависимость $\lg[K(T)\beta(T)] = f\left(\frac{5040}{T}\right)$ (1) и $\lg[K(T)(1-\beta(T))] = f\left(\frac{5040}{T}\right)$ (2) при ионизации молекул тебаина для радикалов $C_{11}H_{12}ON^+$ ($m/z = 174$) в условиях ММН.

выяснены превращения выбранных молекул, нами были проведены эксперименты по определению кинетических характеристик термодесорбции диссоциативной ПИ молекул тебаина с помощью ММН и ММП в единичных условиях эксперимента.

По зависимостям $\ln \Delta I_i = f(t)$ для различных температур эмиттера были определены K_i и значения коэффициента ПИ этих радикалов $\beta = \Delta I_i / I_i$. Было установлено, что время жизни, определенное в ММП, в 3–4 раза больше, чем время жизни, полученное в ММН. По полученным данным были построены зависимости Аррениуса $\lg[K_i(T)\beta(T)] = f(1/T)$ и $\lg[K_i(T)(1-\beta(T))] = f(1/T)$, которые приведены на рис. 2. По этим зависимостям были определены константы скорости термодесорбции в заряженном K^+ и нейтральном K^0 состояниях. На основе [4–6] полученные в ММП результаты (рис. 3) мы отнесли к характеристикам гетерогенной реакции диссоциации молекул тебаина, т. е. определили энергию активации гетерогенной

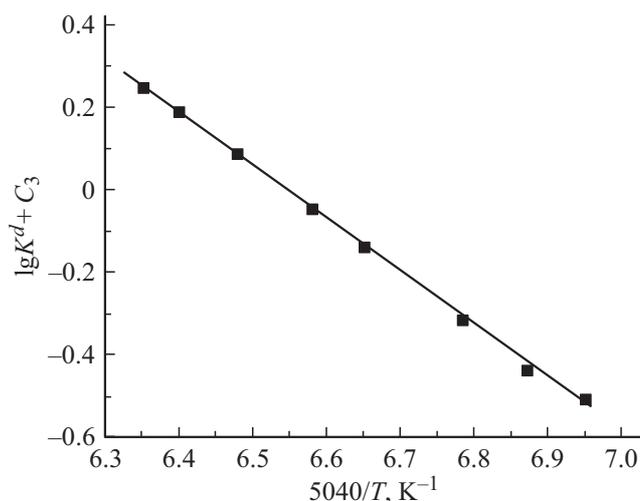


Рис. 3. Зависимость $\lg[K^d(T)\beta(T)] = f\left(\frac{5040}{T}\right)$ при ионизации молекул тебаина для радикалов $C_{11}H_{12}ON^+$ ($m/z = 174$) в условиях ММП.

реакции диссоциации E^d и энтропийный множитель G . Полученные результаты приведены в следующем виде:

$$K_{174}^+ = \frac{1}{\tau_{VMM}} = 10^{(12.1 \pm 1.0)} \exp\left[-\frac{1.75 \text{ eV}}{kT}\right], \quad \lg C = 12.1,$$

$$K_{174}^0 = \frac{1}{\tau_{VMM}} = 10^{(13.2 \pm 1.0)} \exp\left[-\frac{2.05 \text{ eV}}{kT}\right], \quad \lg D = 13.2,$$

$$K^d = \frac{1}{\tau^d} = 10^{(10.1 \pm 1.0)} \exp\left[-\frac{1.54 \text{ eV}}{kT}\right],$$

$$\lg G = 10.1, \quad \beta = 0.72,$$

где τ_{VMM} — время жизни, определенное в ММН.

Для энергии активации термодесорбции и гетерогенной реакции диссоциации экспериментальная ошибка составляла ± 0.1 eV, а для $\lg C$, $\lg D$ и $\lg G$ — соответственно ± 1 .

Таким образом, впервые определены константа скорости K^0 и энергия активации термодесорбции E^0 нейтральных частиц для радикалов $C_{11}H_{12}ON^+$ с $m/z = 174$ при адсорбции молекул тебаина. Показано, что в ММН всегда определяются кинетические характеристики термодесорбции частиц в виде ионов или нейтральных частиц. Использование полученных данных вместе с определенной энергией активации сублимации и энергией термодесорбции органических соединений в атмосфере воздуха позволяет глубже понимать процессы адсорбции, десорбции и вообще процессы ионообразования на поверхности путем ПИ.

Благодарности

Авторы выражают глубокую благодарность А. Раджабову за помощь в проведении исследований.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] U.Kh. Rasulev, E.Ya. Zandberg, *Prog. Surf. Sci.*, **28** (3-4), 181 (1988). DOI: 10.1016/0079-6816(88)90003-2
- [2] Э.Г. Назаров, У.Х. Расулев, *Нестационарные процессы поверхностной ионизации* (Фан, Ташкент, 1991).
- [3] Э.Я. Зандберг, У.Х. Расулев, Б.Н. Шустров, *ДАН СССР*, **172** (4), 885 (1967).
- [4] Э.Я. Зандберг, Э.Г. Назаров, У.Х. Расулев, *ЖТФ*, **50** (8), 1752 (1980).
- [5] Э.Я. Зандберг, Э.Г. Назаров, У.Х. Расулев, *ЖТФ*, **51** (1), 123 (1981).
- [6] G. Rakhmanov, U.Kh. Rasulev, I. Saidumarov, *Surf. Interface Anal.*, **38** (4), 219 (2006). DOI: 10.1002/sia.2206
- [7] D.T. Usmanov, U. Khasanov, U.Kh. Rasulev, *Chem. Nat. Compd.*, **3** (5), 489 (2003). DOI: 10.1023/B:CONC.0000011126.68733.19
- [8] U. Khasanov, S.S. Iskhakova, A.Sh. Radzhabov, G.T. Rakhmanov, *Uzb. J. Phys.*, **18** (1), 45 (2016).
- [9] D.T. Usmanov, U. Khasanov, *J. Synch. Investig.*, **5** (3), 503 (2011). DOI: 10.1134/S1027451011020194
- [10] M.G. Carlin, J.R. Dean, J.M. Ames, *Front. Chem.*, **8**, 737 (2020). DOI: 10.3389/fchem.2020.00737
- [11] C.-C. Chen, J. Xue, W. Peng, B. Wang, L. Zhang, W. Liu, T. Ko, J.-W. Huang, S. Zhou, J. Min, L. Ma, L. Dai, R. Guo, X. Yu, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **529** (2), 156 (2020). DOI: 10.1016/j.bbrc.2020.05.199
- [12] S. Kachhap, Z. Wojdyla, P. Komorek, A. Kluza, K. Kurpiewska, B. Jachimska, T. Borowski, *Int. J. Biol. Macromol.*, **163**, 718 (2020). DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.07.030
- [13] S.A. Shetge, M.P. Dzakovich, J.L. Cooperstone, D. Kleinmeier, B.W. Redan, *J. Agric. Food Chem.*, **68** (18), 5241 (2020). DOI: 10.1021/acs.jafc.0c01681
- [14] S.C. Farrow, P.J. Facchini, *J. Biol. Chem.*, **238** (40), 28997 (2013). DOI: 10.1074/jbcM113.488585
- [15] K. Raith, R. Neubert, C. Poeknapo, C. Böttcher, J. Schmidt, M.H. Zenk, *Am. Soc. Mass Spectrom.*, **14** (11), 1262 (2003). DOI: 10.1016/S1044-0305(03)00539-7
- [16] V.V. Pervukhin, D.G. Sheven, *J. Anal. Chem.*, **71** (9), 878 (2016). DOI: 10.1134/S1061934816090112
- [17] T. Schwemer, T. Rössler, B. Ahrens, M. Schäffer, A. Hasselbach-Minor, M. Pütz, M. Sklorz, T. Gröger, R. Zimmermann, *Forensic Chem.*, **4**, 9 (2017). DOI: 10.1016/j.forc.2017.02.006
- [18] H.N.K. Al-Salman, *Eur. J. Sci. Res.*, **14** (4), 403 (2017).
- [19] L. Kong, A.J. Walz, *Forensic Toxicol.*, **38** (2), 352 (2020). DOI: 10.1007/s11419-019-00521-x