

Коллективные процессы в термической ионизации на поверхности интерметаллида NaAu_x

© М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Lapushkin@ms.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 6 апреля 2022 г.
В окончательной редакции 24 мая 2022 г.
Принято к публикации 28 мая 2022 г.

Предложен механизм распада молекулярных кластеров диэтиламина $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ на поверхности интерметаллида NaAu_x с образованием продуктов распада, десорбирующихся с поверхности, в том числе в виде ионов с m/z от 58 до 197, в процессе нагрева интерметаллида со скоростью 20 К/с. Экспозиция поверхности NaAu_x при температуре 320 К в парах диэтиламина приводит к образованию на ней молекулярных кластеров. При быстром нагреве NaAu_x со скоростью 20 К/с происходит распад кластеров, десорбция и ионизация продуктов распада за счет перераспределения внутренней энергии по степеням свободы кластера. Исследование процессов термической ионизации при нагреве NaAu_x со скоростью 20 К/с в диапазоне температур от 600 до 1000 К позволило установить, что стехиометрия поверхности в процессе нагрева квазистационарна, дегидрирование и ионизация отдельных молекул диэтиламина происходит в равновесных условиях, тогда как для соединений, образующихся в процессе распада кластеров, условия не равновесные.

Ключевые слова: термическая ионизация, диэтиламин, интерметаллид, золото, натрий.

DOI: 10.21883/JTF.2022.09.52936.87-22

Введение

Исследования термической ионизации (ТИ) атомов и молекул на поверхности нагретых металлов и их окислов позволили создать непротиворечивую теорию процесса десорбции адсорбированных частиц в виде ионов [1,2]. Практическим применением явления ТИ стали источники ионизации для масс-спектрометрии органических молекул [2–12], для изотопного анализа [13–18] и высокочувствительных селективных воздушных детекторов органических соединений [19–26]. Изученность процесса ТИ на эмиттерах из тугоплавких металлов и их окислов позволила использовать ТИ как в качестве метода исследования поверхности твердого тела и процессов в адсорбированном слое, так и для определения характеристик адсорбированных соединений [2–4].

Исследования ТИ проводят в основном в равновесных условиях, когда при заданных величинах температуры твердого тела (T), потока частиц на поверхность (ν) и напряженности электрического поля у поверхности (ε) устанавливается постоянная концентрация каждого вида адсорбированных частиц, которые десорбируются в заряженном (ν_i^+) и в нейтральном (ν_i^0) виде. Величина T должна превышать пороговую температуру T_0 , при которой концентрация адсорбированного на поверхности вещества так изменяет эмиссионные характеристики поверхности, что ТИ прекращается [1,2]. Отношение потоков десорбирующихся заряженных и нейтральных частиц каждого вида при условии теплового и зарядового равновесия адсорбированных частиц с твердым телом

определяется эффективностью их ионизации ($\alpha_i(T)$), которую можно записать в соответствии с [4], как

$$\alpha_i(T) = \frac{\nu_i^+}{\nu_i^0} = A_i \exp\left(\frac{1}{kT}(\varphi - E_i + e(e\mathcal{E})^{1/2})\right), \quad (1)$$

где e — заряд электрона, φ работа выхода, E_i — энергия ионизации i -частиц, A_i — отношение полных статистических сумм для заряженной и нейтральной i -частицы, k — постоянная Больцмана.

Исследование ТИ органических соединений на эмиттерах из металлов и их окислов показали, что масс-спектры ТИ в основном составляют ионы продуктов дегидрирования и распада адсорбируемых органических соединений [2,4]. В то же время масс-спектры ТИ исследованных органических соединений на эмиттерах с покрытием из интерметаллида NaAu_x (где x — не обязательно целое) отличаются наличием пиков, отвечающих как реакциям распада, так и реакциям синтеза новых соединений на поверхности [5]. Например, масс-спектр ТИ тетраметилтетразена $(\text{CH}_3)_2\text{NN}=\text{NN}(\text{CH}_3)_2$ на окисле вольфрама WO_x содержит только один первичный пик [4,6], а на поверхности NaAu_x — много первичных пиков, отвечающих ионам с массой как менее, так и более M вплоть до $2M$, где N — молекулярная масса адсорбируемых молекул [5]. Выполненные в работе [7] исследования ТИ тетраметилтетразена на NaAu_x показали, что сложный вид масс-спектра связан с образованием на поверхности в результате адсорбции тетраметилтетразена новых соединений, которые термически ионизируются. Эти новые соединения образуются

вследствие диссоциативной адсорбции тетраметилтетрацена на NaAu_x , в результате которой на поверхности появляются долгоживущие радикалы. Эти радикалы взаимодействуют между собой, создавая на поверхности новые соединения.

Для подтверждения роли реакций синтеза в слое адсорбата в формировании масс-спектра термической ионизации на NaAu_x выполнены исследования ТИ диэтиламина $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ (ДЭА). Выбор ДЭА был обусловлен тем, что ТИ аминов, включая ДЭА, подробно исследовалась [2,4], что дало возможность сравнить механизмы образования ионов для разных материалов эмиттеров. Для эмиттеров с покрытием из NaAu_x исследовалось влияние на формирование масс-спектра ТИ диэтиламина температуры, парциальных давлений кислорода, ДЭА, а также величины потока атомов натрия на поверхность [8]. Эти исследования показали, что состав масс-спектра ТИ диэтиламина на NaAu_x , так же как и в случае с тетраметилтетраценом, определяется в основном реакциями в адсорбированном слое между коадсорбированными молекулами ДЭА, а также между молекулами ДЭА и продуктами их распада.

При адсорбции органических соединений за счет реакций распада и синтеза на поверхности может образовываться i -видов новых соединений, каждое из которых десорбируется в заряженном v_i^+ и нейтральном v_i^0 виде. Для равновесных условий, так же как в [4], можно записать

$$\begin{aligned} v_i &= \gamma_i(v, T, \mathcal{E})v, \\ v_i &= v_i^+ + v_i^0, \end{aligned} \quad (2)$$

где $\gamma_i(v, T, \mathcal{E})$ — индивидуальный коэффициент для i -соединений, зависящий от взаимодействующей пары адсорбируемое соединение-эмиттер, отражающий реакции в адсорбированном слое, приводящие к образованию i -соединений.

При том, что эффективность ионизации (M–H) и (M–CH₃) при ТИ диэтиламина на эмиттерах из NaAu_x и окисленного W практически совпадает и составляет $0.3 \text{ A}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Torr})$, зависимости $\gamma_i(v, T, \mathcal{E})$ различаются [5,8]. Для реакции дегидрирования аминов в процессе ТИ на окислах вольфрама (WO_x) величина γ_i часто принималась близкой к единице [9]. Величина γ_i продуктов реакций обмена между коадсорбированными молекулами на окислах вольфрама (WO_x) определялась в основном вероятностью встречи коадсорбированных соединений и была пропорциональна квадрату давления [10]. При ТИ диэтиламина на NaAu_x величина γ_i , отвечающая продуктам реакций между коадсорбированными соединениями, не имела квадратичной зависимости от давления, что дало основание заключить, что реакции обмена и синтеза происходят на отдельных участках поверхности [8]. Температурные зависимости ионных токов продуктов, образующихся в результате реакций между коадсорбированными молекулами диэтиламина, при ТИ диэтиламина на NaAu_x близки между собой.

Учитывая различие и влияние на вид температурных зависимостей тока ионов энергии ионизации E_i и энергии образования ионизирующихся продуктов в [8], сделан вывод о неполной применимости формулы (1) для ТИ на NaAu_x .

В [11] исследован механизм ТИ на NaAu_x уротропина ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$), имеющего пространственную структуру в форме неправильного декаэдра, и сделан вывод о том, что теория ТИ органических соединений, представленная в обзоре [2], не дает полного описания ТИ для интерметаллида NaAu_x , а эффективность ионизации и температурные зависимости тока ионов при ТИ на NaAu_x в значительной степени определяются особенностями активации и дезактивации комплексов адсорбированные частицы–поверхность.

Для определения причин особенности ТИ органических соединений на поверхности интерметаллида необходимо отделить влияние переменных параметров v, T, \mathcal{E} на эффективность ионизации a от их влияния на реакции на поверхности, приводящие к десорбции ионизирующихся продуктов. Однако выполнить это в равновесных условиях ТИ не представляется возможным. Исследования кинетических параметров десорбции и реакций на поверхности проводят в неравновесных условиях ТИ, когда изменение одного из параметров ТИ — v, \mathcal{E} и T приводит к нарушению равновесных условий на поверхности, а именно к образованию неравновесной концентрации адсорбированных частиц. Это происходит, когда время, за которое происходит изменение одного из параметров v, \mathcal{E} и T , меньше времени переходных процессов на поверхности, приводящих к равновесным условиям. Определение кинетики изменения тока ионов во время этих переходных процессов позволяет получить информацию о кинетических параметрах десорбции частиц и реакций на поверхности, а также об энергии их активации [27]. Изменение во времени концентрации адсорбированных частиц N в этом случае можно определить уравнением [27]:

$$\frac{dN}{dt} = v - K(v, \mathcal{E}, T)N(t), \quad (3)$$

где $K(v, \mathcal{E}, T)$ — сумма констант скоростей всех процессов на поверхности, влияющих на концентрацию адсорбируемого вещества. При образовании на поверхности i -продуктов, изменение во времени концентрации i -продукта N_i в неравновесных условиях с учетом уравнения (2) можно определить как

$$\frac{dN_i}{dt} = \gamma_i(v, T, \mathcal{E})v - K_i(v, \mathcal{E}, T)N_i(t). \quad (4)$$

Уравнение (4) справедливо для адсорбированных продуктов реакций при постоянных во времени эмиссионных и каталитических характеристиках поверхности. В работах [5,28,29] показано влияние внешних факторов, таких как слабое электрическое поле с напряженностью до 10^3 V/cm и освещение, на эмиссионные и каталитические характеристики поверхности NaAu_x . Это влияние

связано с изменением под воздействием внешних факторов стехиометрии поверхности, а именно концентрации на ней щелочных центров, ответственных за реакции на поверхности органических соединений [5]. Концентрация этих центров определяется диффузионным обменом атомами Na между объемом и поверхностью интерметаллида, зависящим от T и \mathcal{E} [5,28,29]. Поэтому для выполнения уравнения (4) необходимо, чтобы изменение параметров T , \mathcal{E} в условиях эксперимента не влияло на стехиометрию поверхности NaAu_x , что может быть достигнуто, если время изменения параметров существенно меньше характерного времени диффузионного обмена атомами Na в интерметаллиде, т.е. за время изменения параметров возможное изменение эмиссионных и каталитических свойств поверхности практически не влияет на измеряемые зависимости. В этом случае поверхность можно считать квазистационарной.

Целью настоящей работы было исследование температурных зависимостей тока ионов термической ионизации диэтиламина $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ на поверхности NaAu_x при скорости изменения температуры эмиттера, обеспечивающей ТИ продуктов реакций в неравновесных условиях. Исследования проводились при постоянных потоках адсорбируемых веществ (диэтиламина, кислорода и натрия), постоянной напряженности электрического поля и температуре эмиттера выше пороговой — $T > T_0$.

1. Эксперимент

Настоящая работа выполнена в 90-градусном секторном магнитном масс-спектрометре с радиусом 300 mm со сдвоенным источником ионов: ТИ и электронной ионизацией. Эмиттером ТИ в масс-спектрометре служила золотая лента чистотой 99.99 с размерами $0.05 \times 2.5 \times 50$ mm со сформированной на ней пленкой интерметаллида NaAu_x . Формирование слоя NaAu_x производили *in situ* по методике, представленной в [5,7]. В процессе формирования слоя по этой методике образуется покрытие ленты интерметаллидом NaAu_x толщиной несколько атомных слоев с дефицитом натрия. Его стехиометрия близка NaAu_2 [7]. Сплав NaAu_x стабилен и сохраняет свои физико-химические свойства при температуре эмиттера до 1250 K.

Нагрев эмиттера осуществлялся прямым накалом постоянным током.

Для ввода газов в масс-спектрометр использовалась высоковакуумная многоканальная система напуска. Кислород в системе напуска получали термическим разложением KMnO_4 .

Поток атомов натрия получали термическим разложением стандартной смеси бихромата натрия с цирконием. Смесь бихромата натрия с цирконием в виде таблеток помещалась в нагреваемую кварцевую ампулу с отверстием. Поток атомов Na на эмиттер формировался системой диафрагм.

В настоящей работе использовался диэтиламин марки ХЧ. Перед напуском ДЭА в систему напуска для его обезвоживания и дегазации проводилась вакуумная тренировка путем замораживания и нагрева пробы ДЭА под вакуумной откачкой. Масс-спектр диэтиламина при ионизации электронами совпадал с известными справочными данными (NIST). В масс-спектре не наблюдалось примесей с массой большей, чем молярная масса диэтиламина.

Для очистки поверхности эмиттера от возможного загрязнения продуктами распада в масс-спектрометр напускался кислород до давления $2 \cdot 10^{-6}$ Torr. Влияние кислорода на процессы на поверхности и ТИ рассмотрено в [8].

Температура эмиттера в диапазоне 970–1300 K определялась с помощью оптического пирометра. Для определения температур эмиттера в диапазоне 350–1100 K использовался фотодиод ФД-226, который предварительно был отградуирован по излучению окисленной нержавеющей стали на воздухе.

Напряженность электрического поля в промежутке лента–вытягивающий электрод не превышала 200 V/cm, что позволяло исключить влияние электрического поля на эффективность образования ионов в соответствии с эффектом Шоттки [1,2], так как величина $(e\mathcal{E})^{1/2}$ не превышала 0.005 eV.

Исследование ТИ в неравновесных условиях при изменении температуры проводили после накопления на поверхности адсорбированных соединений при выключенном накале эмиттера. Это накопление происходило в процессе экспозиции эмиттера в установившихся парциальных давлениях кислорода и паров ДЭА при выключенном накале эмиттера. Его температура в этом случае определялась температурой деталей источника ТИ, которая после 8 h прогрева эмиттера была близка к 320 K, поэтому нижнюю температуру эмиттера при выключенном накале приняли близкой к $T_{\min} = 320$ K. После экспозиции эмиттера при давлении диэтиламина не более $P = 3 \cdot 10^{-7}$ Torr в течение $t = (300-900)$ s при T_{\min} включался ток накала ленты, величина которого увеличивалась линейно от времени до достижения заданной максимальной величины тока, которой соответствовала температура эмиттера T_{m0} , близкая к 1000 K. После достижения температуры эмиттера T_{m0} температура ленты в течение ~ 20 s продолжала практически линейно увеличиваться на 10–20 K за счет разогрева арматуры (держателя) ленты. Таким образом, $T_{\max} = T_{m0} + \Delta T$, где T_{m0} близка к 1000 K, а ΔT не превышала 10–20 K. Время подъема температуры от T_{\min} до T_{m0} (время развортки температуры) составляло 30 s, что обеспечивало скорость изменения температуры эмиттера $\nu_T \sim 20$ K/s. В диапазоне температур эмиттера от T_{\min} до T_{m0} зависимость температуры от времени была параболической.

В процессе изменения температуры эмиттера производилась автоматическая регистрация температуры эмиттера и ионного тока. Учитывая, что количество десорбирующихся с поверхности эмиттера соединений

ничтожно мало для создания заметного повышения давления в вакуумной камере масс-спектрометра, измерение десорбции частиц по их току ионов в процессе увеличения температуры эмиттера можно считать термодесорбцией при бесконечно большой скорости откачки.

Для контроля выполнения условий квазистационарной стехиометрии поверхности при скорости изменения температуры $\nu_T \sim 20 \text{ K/s}$ сравнивали зависимости изменения тока ионов при увеличении температуры эмиттера от T_{\min} до T_{m0} и снижении температуры от T_{\min} до T_{m0} . Скорость изменения температуры эмиттера при ее снижении составляла $\nu_T \sim 2 \text{ K/s}$.

Для определения влияния изменения стехиометрии поверхности на ТИ измеряли температурные зависимости тока ионов в стационарных условиях, т. е. для каждой температуры эмиттера измерения тока ионов проводили после полной стабилизации величины тока ионов во времени.

2. Результаты и обсуждение

При выключенном накале эмиттера с $T = T_{\min}$ и давлении диэтиламина от $3 \cdot 10^{-07}$ до $9 \cdot 10^{-06}$ Торг ионный ток термической ионизации не регистрировался. При увеличении температуры от T_{\min} со скоростью $\nu_T \sim 20 \text{ K/s}$ регистрация ионного тока начиналась от T_{\min} до 400 К в зависимости от типа ионов. Это свидетельствует о том, что в условиях эксперимента пороговых процессов ТИ при температурах эмиттера $T > T_{\min}$ нет.

На рис. 1 показана зависимость тока ионов дегидрированного диэтиламина $[\text{M-H}]^+$ с m/z 72 от времени при увеличении температуры эмиттера от T_{\min} до T_{\max} после экспозиции эмиттера при T_{\min} в течение 300 с и давлении диэтиламина $P = 3 \cdot 10^{-07}$ Торг. На графике отмечены время начала развертки температуры эмитте-

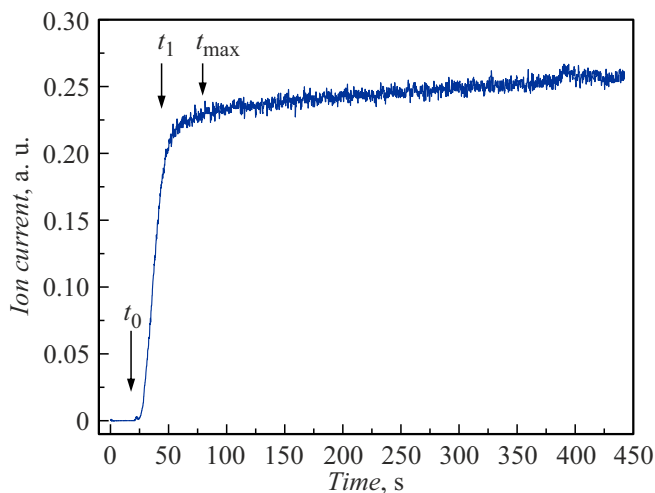


Рис. 1. Зависимость тока ионов $[\text{M-H}]^+$ диэтиламина от времени развертки температуры эмиттера; t_0 — время начала и t_1 — окончания развертки температуры; t_{\max} — время достижения максимальной температуры эмиттера.

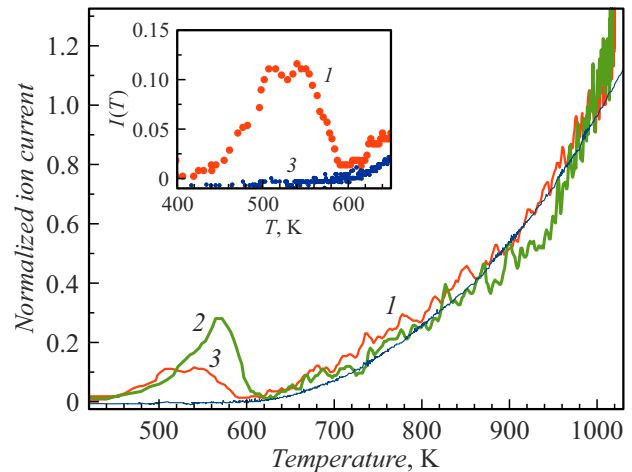


Рис. 2. Зависимость тока ионов $[\text{M-H}]^+$ диэтиламина от температуры эмиттера при ее развертке до T_{\max} после его экспозиции при T_{\min} 300 (кривая 1) и 600 с (кривая 2), а также при уменьшении температуры эмиттера (кривая 3).

ра (t_0) со скоростью $\nu_T \sim 20 \text{ K/s}$, время прекращения развертки температуры с достижением температуры эмиттера $T_{m0}(t_1)$, а также время до стабилизации температуры эмиттера и достижения максимальной температуры эмиттера $T_{\max}(t_{\max})$. На рис. 2 приведена зависимость ионного тока $[\text{M-H}]^+$ от температуры эмиттера при увеличении температуры со скоростью $\nu_T \sim 20 \text{ K/s}$ после экспозиции эмиттера при T_{\min} в течение 300 с и давлении диэтиламина $P = 3 \cdot 10^{-07}$ Торг. Ток ионов для каждой кривой на рис. 2 нормирован на величину тока при $T = 1000 \text{ K}$.

В диапазоне температур эмиттера 400–600 К наблюдается пик тока ионов, который можно связать с пиком термодесорбции дегидрированного ДЭА. При дальнейшем увеличении температуры эмиттера от 600 К до T_{\max} наблюдается рост ионного тока, характерный для случая „трудной ионизации“, когда $(E_i - \varphi) \gg kT$ [2,4]. Для сравнения на рис. 2 показана температурная зависимость тока ионов $[\text{M-H}]^+$ при уменьшении температуры эмиттера со скоростью $\nu_T \sim 2 \text{ K/s}$ при давлении диэтиламина $P = 8 \cdot 10^{-07}$ Торг.

В равновесных условиях температурная зависимость тока ионов $[\text{M-H}]^+$ определяется зависимостью от T эффективности ионизации $\alpha_i(T)$ по уравнению (1) и образования (М-Н) $\gamma_i(T)$ по уравнению (2) [2,4]. В неравновесных условиях на температурную зависимость тока ионов дополнительно влияют процессы установления равновесной концентрации (М-Н) на поверхности в соответствии с уравнением (4). По [27] неравновесная концентрация адсорбата образуется в случае, если средняя постоянная времени процессов в адсорбированном слое (τ_a), определяющих образование и десорбцию адсорбата, больше времени dt изменения температуры на величину dT . В этом случае при увеличении T десорбируется избыток ионизирующегося адсорбата по

отношению к равновесным условиям, а в случае понижения T — недостаток [27]. Следовательно, кривые температурной зависимости тока ионов, измеряемые при понижении и увеличении T , в нестационарных условиях должны показывать различие — гистерезис, а в равновесных условиях, при сохранении эмиссионных и каталитических свойств поверхности при изменении температуры, должны совпадать. Схожесть температурных зависимостей ионного тока $[M-H]^+$ при увеличении и снижении T при $T > 600$ К свидетельствует о том, что на поверхности при увеличении и уменьшении T не образуется неравновесной концентрации ионизирующегося соединения (М-Н), а условия ТИ (М-Н) при $T > 600$ К можно считать равновесными. Так как для (М-Н) при $T > 600$ К при увеличении температуры со скоростью $\nu_T \sim 20$ К/с не образуется неравновесной концентрации, можно заключить, что скорости образования и десорбции (М-Н) выше скорости изменения T , а постоянная времени этих процессов менее $\tau_a(T) < 1/\nu_T = 0.05$ с. При $T < 600$ К кривые температурной зависимости тока ионов при понижении и увеличении T показывают существенное различие: увеличение T приводит к десорбции избытка ионизирующегося дегидрированного диэтиламина (М-Н), образующего термодесорбционный пик. Из этого следует, что при $T < 600$ К и увеличении температуры эмиттера со скоростью $\nu_T \sim 20$ К/с условия ТИ (М-Н) неравновесные.

В равновесных условиях при $\varphi < E_i$ температурная зависимость тока ионов $[M-H]^+$ определяется произведением $\alpha_i(T)\gamma_i(T)$ [2,4]. Принимая в соответствии с [11,30,31], что образование (М-Н) происходит в результате диссоциативной адсорбции молекул ДЭА, зависимость $\gamma_i(T)$ можно определить с помощью уравнения Аррениуса:

$$\gamma_i(T) = \text{const} \cdot \exp(-E_{ai}/kT), \quad (5)$$

где E_{ai} — эффективная энергия активации дегидрирования молекул ДЭА при адсорбции. Учитывая уравнения (1), (2) и (5), а также малую величину $e(e\mathcal{E})^{1/2}$ в условиях эксперимента, температурную зависимость тока ионов $[M-H]^+$ в диапазоне температур от 600 К до T_{\max} можно аппроксимировать зависимостью:

$$I(T) = \text{const} \cdot \exp((\varphi - E_i - E_{ai})/kT). \quad (6)$$

Температурные зависимости тока ионов $[M-H]^+$ при увеличении и уменьшении температуры эмиттера (рис. 2, кривые 1–3) можно аппроксимировать в координатах $\ln I$ от $1/kT$ прямой с углом наклона $a_v = (\varphi - E_i - E_{ai}) = -(0.42) - (-0.45)$ eV. Аппроксимация температурной зависимости тока ионов $[M-H]^+$ уравнением (6) подтверждает равновесные условия ТИ дегидрированного ДЭА (М-Н) при изменении температуры эмиттера со скоростью $\nu_T \sim 20$ К/с.

Как видно из рис. 1, при повышении T ток ионов $[M-H]^+$ после достижения T_{\max} длительное время продолжает увеличиваться. Учитывая, что при $T > 600$ К

условия ТИ (М-Н) равновесные, т.е. на поверхности отсутствует избыток (М-Н), который со временем может десорбироваться, изменение тока ионов после достижения T_{\max} можно связать с изменением во времени каталитических и эмиссионных характеристик поверхности. Для определения влияния этого изменения свойств поверхности на температурную зависимость тока ионов $[M-H]^+$ ее определяли в стационарных условиях, т.е. величину тока ионов после изменения температуры эмиттера измеряли после стабилизации тока во времени, которое происходило в течение десятков минут. Температурную зависимость тока ионов $[M-H]^+$ в стационарных условиях в координатах $\ln I$ от $1/kT$ также можно аппроксимировать прямой. Угол наклона этой прямой составил $a_s = -1.67$ eV. Отличие a_v от a_s связано с тем, что в стационарном режиме измерений тока в процессе стабилизации ионного тока после изменения температуры эмиттера происходит перестройка стехиометрии поверхности и, следовательно, изменяются ее каталитические и эмиссионные характеристики. Так как стехиометрия поверхности определяется медленным процессом диффузионного обмена атомами Na между поверхностью и объемом слоя $NaAu_x$ [5,28,29], при скоростях изменения температуры эмиттера $\nu_T \sim 20$ К/с изменение стехиометрии поверхности если и имеет место, то в незначительной степени, не влияющей на ток ионов. На этом основании, а также учитывая схожесть температурных зависимостей при увеличении и понижении T , можно считать стехиометрию поверхности при изменении температуры эмиттера со скоростью 2 и 20 К/с квазистационарной, а характеристики поверхности неизменными. Таким образом, при скорости изменения температуры эмиттера $\nu_T \sim 20$ К/с ТИ на $NaAu_x$ происходит в условиях квазистационарной стехиометрии поверхности, а поверхностная концентрация соединений, участвующих в образовании (М-Н), при $T > 600$ К удовлетворяет равновесным условиям.

При адсорбции ДЭА на $NaAu_x$ в результате реакции обмена при димеризации ДЭА или в реакциях молекул ДЭА с продуктами их распада происходит метилирование молекул ДЭА ((М-Н)+CH₃) [8]. Метилированный ДЭА с молекулярной массой 87 Да при ТИ регистрируется в виде ионов [(М-Н)+CH₃]-Н⁺ с m/z 86 [8]. В реакции обмена при метелировании ДЭА образуется парный метилированному ДЭА этилметиламин ((М-СН₃)+Н) с молекулярной массой 59 Да, регистрирующийся при ТИ в виде [(М-СН₃)+Н]-Н⁺ с m/z 58 [8]. Однако образование ионов с m/z 58 происходит также при распаде молекул ДЭА с образованием $[M-CH_3]^+$. На рис. 3 показана зависимость тока ионов с m/z 58 и 86 от времени при увеличении температуры с $\nu_T \sim 20$ К/с. Эти зависимости измерены после 600 с экспозиции эмиттера при $T = T_{\min}$ при давлении диэтиламина $P = 3 \cdot 10^{-07}$ Торр. На графике отмечено время начала увеличения T , а также время достижения эмиттером T_{\min} и T_{\max} .

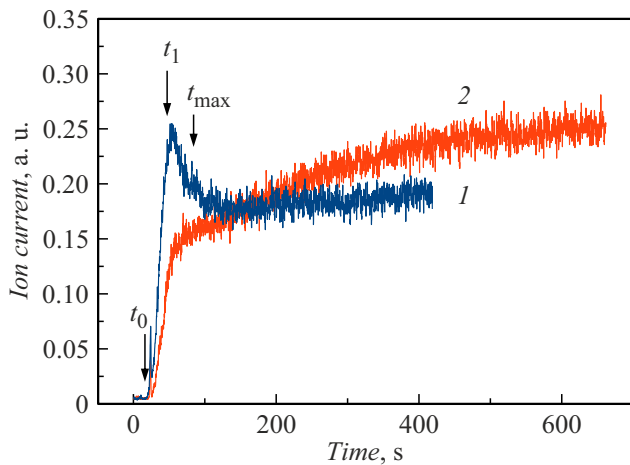


Рис. 3. Зависимость тока ионов: 1 — с m/z 86, 2 — с m/z 58 от времени при увеличении температуры эмиттера; t_0 — время начала и t_1 — окончания увеличения температуры; t_{\max} — время достижения максимальной температуры эмиттера.

Возрастание температуры эмиттера от T_{\min} до T_{m0} сопровождается ростом тока ионов с m/z 58 и 86. После достижения T_{m0} длительное время наблюдается изменение ионного тока до его стабилизации. При этом изменение тока ионов от T_{m0} до T_{\max} для ионов с m/z 58 и 86 разнонаправленное. В диапазоне температур эмиттера 500–630 К наблюдаются пики (рис. 4), которые можно связать с термодесорбцией. Температура максимумов этих пиков близка к $T = 580$ К. После прекращения изменения температуры со скоростью v_T и достижения T_{m0} наблюдается уменьшение во времени величины тока ионов с m/z 86. Это свидетельствует о том, что к моменту достижения температуры эмиттера $T_{m0} = 1000$ К на поверхности имеется избыток концентрации метилированного ДЭА ($((M-H)+CH_3)-H$) и, следовательно, при $T < T_{m0}$ при развертке T с $v_T \sim 20$ К/с условия его ТИ неравновесные. Последнее подтверждает то, что температурную зависимость тока ионов с m/z 86 в диапазоне T от 630 К до T_{m0} при увеличении T нельзя в соответствии с выражением (6) аппроксимировать прямой линией в координатах $\ln I$ от $1/kT$. Предполагая, что этот избыток ($((M-H)+CH_3)-H$) обеспечен превышением среднего времени жизни на поверхности ($((M-H)+CH_3)-H$) величины dT/dt [28], из отношения величин среднего времени жизни на поверхности (M-H) при $T = 600$ К и ($((M-H)+CH_3)-H$) при $T = 1000$ К следует, что величина энергии их десорбции должна отличаться в разы. Полагая такое отличие маловероятным, можно предположить, что кинетику изменения тока ионов определяет концентрация димеров ДЭА, ответственных за образование ($((M-H)+CH_3)-H$) [8]. В этом случае кинетика изменения ионного тока после достижения T_{m0} определяется кинетикой установления равновесной концентрации димеров, а неравновесность условий ТИ ($((M-H)+CH_3)-H$) при $T < T_{m0}$ при раз-

вертке T с $v_T \sim 20$ К/с обеспечена значительным временем жизни на поверхности димеров ДЭА.

На рис. 4 приведены зависимости тока ионов m/z 58 и 86 от температуры при увеличении температуры. Зависимости определены в тех же условиях, что и для рис. 3. Ток ионов нормирован на величину тока при $T = 940$ К. Как видно, температурные зависимости тока ионов с m/z 58 и 86 в диапазоне от T_{\min} до 940 К практически совпадают. Это подтверждает заключение работы [8] об образовании в реакции обмена пары — метилированного диэтиламина и метилэтиламина. На этом основании можно сделать вывод, что температурную зависимость тока ионов с m/z 58 в диапазоне от T_{\min} до 940 К, так же как температурную зависимость тока ионов с m/z 86, определяет в основном концентрация на поверхности димеров ДЭА.

При $T > 940$ К скорость увеличения тока ионов с m/z 58 с ростом температуры увеличивается, что, по-видимому, связано с температурной активацией распада молекул диэтиламина $M \rightarrow (M-R) + R$. Этот распад происходит при больших T , чем происходит реакция дегидрирования, что подтверждают результаты исследований ТИ аминов [4] показавшие, что температура начала регистрации ионов, образующихся в результате распада с отрывом радикала CH_3 на несколько сотен градусов выше, чем начало регистрации дегидрированных соединений. Поэтому в диапазоне от T_{\min} до 940 К преобладают ионы, образующиеся при дегидрировании метилэтиламина, а при $T > 940$ К большой вклад в ионный ток дают ионы от распадов ДЭА. Большой вклад в ток ионов с m/z 58 при $T > 940$ К ионизированных продуктов ($M-CH_3$) прямого распада молекул диэтиламина объясняет отличие изменения во времени тока ионов с m/z 86 от тока ионов m/z 58 после достижения T_{m0} и T_{\max} . После достижения эмиттером T_{\max} ток ионов с m/z 58 увеличивается длительное время, подобно току ионов с m/z 72. Следовательно, ионы с m/z 58 и 72 при $T > 940$ К образуются из отдельных адсорбированных

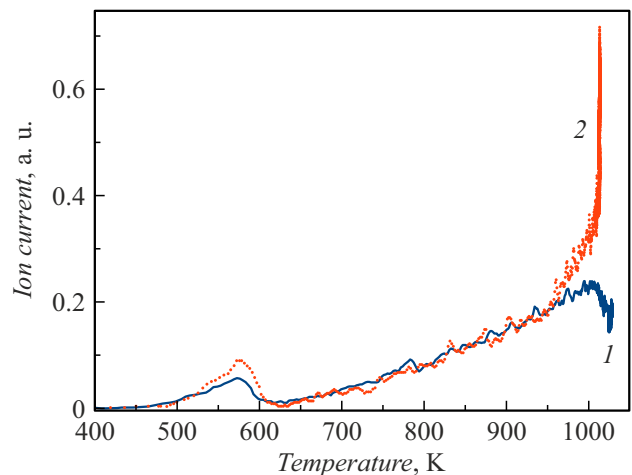


Рис. 4. Зависимость тока ионов: 1 — с m/z 58, 2 — с m/z 86 от температуры эмиттера при увеличении температуры эмиттера.

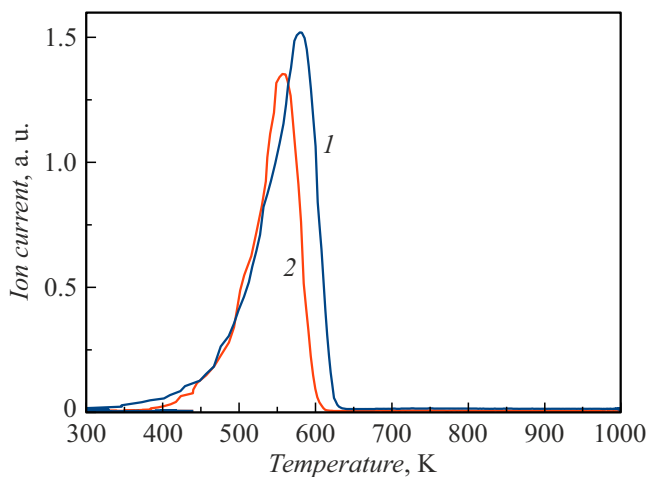


Рис. 5. Зависимость тока ионов с m/z 97 (кривая 1) и 99 (кривая 2) от температуры эмиттера при подъеме его температуры.

молекул ДЭА, а ионы с m/z 86 и 58 в диапазоне температур от T_{\min} до 940 К образуются в основном в реакциях обмена из димеров ДЭА, время жизни которых на поверхности велико.

В реакциях ассоциации молекул ДЭА на NaAu_x могут образовываться диамины, например, $\text{N,N}'$ -диэтил-2-бутен-1,4-диамин с молекулярной массой 142 Da, а также гидразоны (соединения, содержащие группу $\text{C}=\text{NN}$) с молекулярной массой 114 и 100 Da [8]. Масс-спектр ТИ этих соединений включает пики, отвечающие ионам с m/z 97 и 99. Зависимости тока ионов с m/z 97 и 99 от температуры эмиттера при подъеме температуры от T_{\min} до T_{\max} со скоростью v_T 20 К/с после экспозиции эмиттера 300 с при давлении диэтиламина $P = 3 \cdot 10^{-07}$ Торр показаны на рис. 5. Эти зависимости при температуре эмиттера T_{\min} показывают пики (рис. 5), отвечающие пикам термодесорбции ионизирующихся соединений. В отличие от ионов с m/z 58, 72 и 86 интенсивности ионного тока в максимумах пиков тока ионов значительно превышают интенсивность тока ионов при T_{\max} . Это может быть связано как со слабой зависимостью от температуры эффективности ионизации этих ионов, так и с большей эффективностью распада димеров с образованием соединений, десорбирующихся в виде ионов с m/z 97 и 99. Температурная зависимость тока ионов с m/z 97 и 99 в диапазоне от 640 К до T_{m0} — растущая, а вид температурной зависимости близок к температурной зависимости ионов с m/z 86 в том же диапазоне температур. Последнее свидетельствует о том, что значительная амплитуда пика температурной зависимости тока ионов с m/z 97 и 99 определяется величиной потока десорбции соответствующих ионизирующихся веществ, а значит большей эффективностью образования соединений, ионизирующихся с образованием этих ионов.

В стационарном режиме температурные зависимости тока ионов с m/z от 97 до 141 схожи: ток ионов растет

с температурой до $T = 980$ – 1100 К, а при дальнейшем росте температуры ток ионов практически от нее не зависит [8]. На этом основании сделан вывод об общности механизма образования ионов этой группы. Для ионов этой группы температурные зависимости при увеличении температуры после экспозиции эмиттера при T_{\min} в парах ДЭА похожи на температурные зависимости ионов с m/z 97 и 99 — имеют пик с величиной тока в максимуме, существенно превышающим ток ионов при T_{\max} . Это подтверждает, что образование этой группы ионов происходит при распаде димеров, которые эффективно образуются и накапливаются при T_{\min} .

Масс-спектр ДЭА на NaAu_x содержит пики, отвечающие ионам с массой, превышающей массу димера, а именно ионы с m/z от 151 до 197 [5,8]. Эти тяжелые ионы образуются в распаде молекулярных кластеров, создающихся на поверхности NaAu_x в реакциях ассоциации димеров с молекулами диэтиламина и димеров между собой [8]. Эффективность образования димеров, т.е. молекулярных кластеров с количеством молекул в кластере $n = 2$, и молекулярных кластеров с $n > 2$ должна увеличиваться с понижением температуры эмиттера [4,10]. Следовательно, после экспозиции эмиттера в парах ДЭА при T_{\min} можно ожидать термодесорбции тяжелых соединений, в том числе ионизирующихся путем ТИ. На рис. 6 показаны зависимости тока „тяжелых“ ионов от температуры эмиттера при подъеме температуры от T_{\min} до T_{m0} со скоростью $v_T \sim 20$ К/с после экспозиции эмиттера при температуре эмиттера T_{\min} 300 с при давлении диэтиламина $P = 3 \cdot 10^{-07}$ Торр на примере ионов с m/z 183 и 197. На этой зависимости видны пики тока ионов, отвечающие пикам термодесорбции ионизирующихся соединений, что подтверждает

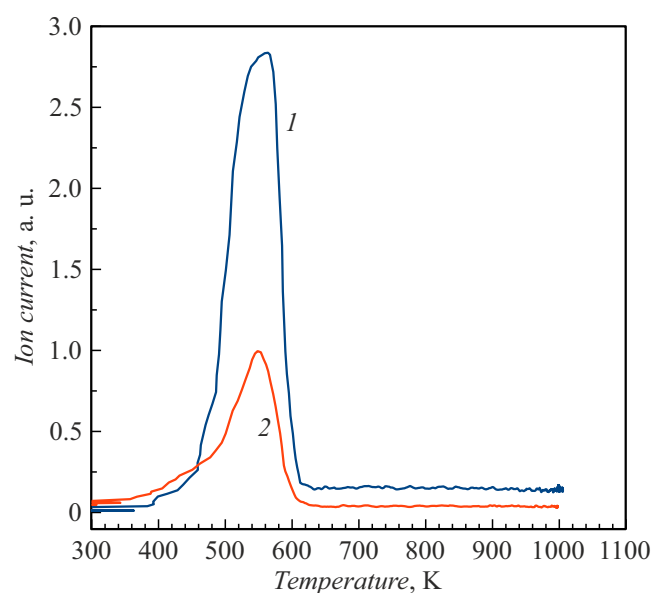


Рис. 6. Зависимость тока ионов с m/z 183 (кривая 1) и 197 (кривая 2) от температуры эмиттера при подъеме температуры эмиттера.

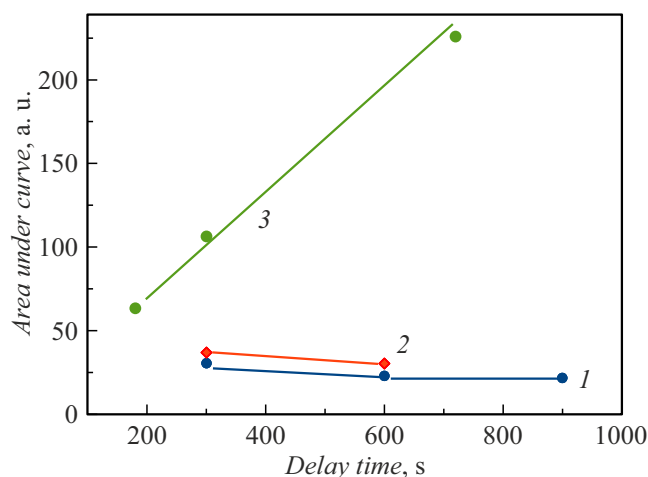


Рис. 7. Зависимость площади пика температурной зависимости тока ионов с m/z 58 (1), 72 (2) и 99 (3) от времени экспозиции эмиттера при T_{\min} .

образование молекулярных кластеров с $n > 2$ при T_{\min} . Так же как для ионов с m/z 97 и 99, величина тока ионов с m/z 183 и 197 в максимуме значительно больше величины тока ионов при T_{\max} .

Таким образом, величина максимума тока ионов термодесорбционного пика для ионов с $m/z < 97$ меньше величины тока ионов при T_{\max} , а для ионов с $m/z > 97$ — наоборот, ток ионов в максимуме термодесорбционного пика значительно больше величины тока при T_{\max} . Площадь под кривой пика тока ионов отражает количество десорбирующихся в процессе увеличения T соединений, зависящее от времени экспозиции эмиттера в парах ДЭА при T_{\min} . На рис. 7 показаны примеры зависимости площади пика тока ионов с $m/z < 97$ и > 97 от времени экспозиции эмиттера при T_{\min} при давлении диэтиламина $P = 3 \cdot 10^{-07}$ Торр.

Площадь пика для ионов $m/z < 97$ уменьшается от времени экспозиции, а для ионов с $m/z > 97$ — увеличивается. Учитывая, что ионы с m/z 58 образуются в основном вследствие распада димеров, а ионы с m/z 72 образуются вследствие распада молекул ДЭА, можно предположить, что ионы с $m/z > 97$ образуются вследствие распадов молекулярных кластеров с $n > 2$. По мере накопления при T_{\min} адсорбата на поверхности увеличивается роль молекулярных кластеров, в результате чего уменьшается количество отдельных молекул и димеров. В процессе распада молекулярных кластеров образуются ионизирующиеся соединения, преимущественно ионы с $m/z > 97$. Подтверждением этого предположения может служить близость температур максимумов пиков температурной зависимости тока ионов. Расхождение этих температур в пределах 50 К связано с тем, что форма пиков определяется формой термодесорбционного пика и температурной зависимостью эффективности ионизации соединений.

Эффективное образование молекулярных кластеров при T_{\min} и их наличие при высоких температурах эмиттера вплоть до 1300 К [8] свидетельствует о том, что молекулярные кластеры образуются на специфических участках поверхности, количество которых слабо зависит от температуры. Это дает основание считать, что в процессе экспозиции эмиттера в парах ДЭА при T_{\min} меняется не количество, а размер этих кластеров (количество молекул ДЭА в кластере). Размер кластера определяется давлением ДЭА и временем экспозиции эмиттера. При T_{\min} и постоянном давлении ДЭА размер молекулярных кластеров увеличивается со временем экспозиции, а количество отдельных молекул и димеров на поверхности уменьшается.

В соответствии с теорией мономолекулярных распадов [32], эффективность реакций распада соединений при прочих равных условиях определяется температурой и количеством степеней свободы в соединении, на которых может накапливаться энергия. Вследствие этого, эффективность распада при $T = \text{const}$ повышается от молекул к молекулярным кластерам и растет с увеличением n . Связь эффективности образования ионизирующихся соединений с объединением адсорбированных молекул в димеры была подтверждена в исследовании механизма ТИ уротропина на NaAu_x [11]. Там же было показано, что при десорбции и ионизации продуктов распада кластера может происходить нарушение теплового равновесия десорбирующегося соединения с твердым телом. Из этого можно предположить, что распад кластеров и десорбция продуктов распада может происходить с нарушением теплового равновесия в адсорбционной системе.

Можно заключить, что при адсорбции ДЭА на NaAu_x при T_{\min} на поверхности формируются молекулярные кластеры. Тепловая энергия эмиттера распределяется по многочисленным степеням свободы кластера. Чем больше молекул в кластере, тем больше накопленная в нем энергия. При постоянной температуре достигается равновесное распределение энергии по степеням свободы за счет обмена энергией молекул кластера с твердым телом, вследствие чего ток ионов при постоянной температуре T_{\min} не регистрируется. Быстрый нагрев эмиттера со скоростью $v_T \sim 20$ К/с нарушает равновесное распределение накопленной на степенях свободы в кластере энергии, приводит к перераспределению энергии, возможно, вследствие стимулированных быстрым нагревом эмиттера волновых процессов как в слое интерметаллида, так и в кластере. Это приводит к выделению энергии на отдельных связях кластера, вследствие чего происходят распады и десорбция продуктов распада, и тем самым формируется термодесорбционный поток различного рода соединений, часть из которых ионизируется. Этот коллективный процесс накопления энергии и ее выделения на отдельных связях в процессе нарушения теплового равновесия адсорбционной системы при быстром нагреве эмиттера приводит к многочисленным распадам, десорбции продуктов распадов и их ионизации. Следствием этого коллективного процесса

служит то, что при температуре, близкой к T_{\min} , при быстром нагреве эмиттера начинает регистрироваться ток ионов, а образование, десорбция и ионизация различного рода соединений, значительно отличающихся по массе, структуре и электрохимическим свойствам, происходит практически при одной и той же достаточно низкой температуре. Этот механизм также объясняет большие значения тока ионов в пиках температурных зависимостей.

Заключение

Экспозиция золотого эмиттера с покрытием интерметаллидом NaAu_x при $T_{\min} \sim 320$ К в парах диэтиламина приводит к образованию на поверхности молекулярных кластеров с количеством молекул в кластерах более двух. По мере увеличения экспозиции кластеры увеличиваются за счет уменьшения количества молекул и их димеров. Быстрый нагрев эмиттера со скоростью $\nu_T \sim 20$ К/с, начиная от температуры эмиттера, близкой к T_{\min} , вызывает распад кластеров, десорбцию и ионизацию продуктов распада. Процесс распада кластеров отражается в регистрации пиков тока ионов с m/z от 58 до 197 в области температур эмиттера от T_{\min} до 620 К. Температуры максимумов пиков тока ионов находятся в диапазоне 520–600 К. Предложен механизм распада молекулярных кластеров, связанный с запуском быстрым нагревом эмиттера волновых процессов в системе связанных осцилляторов — степеней свободы в молекулярном кластере, вызывающих перераспределение энергии в нем. Этот волновой процесс обеспечивает выделение на отдельных связях в кластере энергии в количестве, достаточном для распада, десорбции и ионизации продуктов распада — коллективный процесс в термической ионизации.

Исследование температурных зависимостей тока ионов при термической ионизации диэтиламина на поверхности NaAu_x при температуре эмиттера $T > 600$ К и увеличении температуры эмиттера со скоростью $\nu_T \sim 20$ К/с позволили установить, что дегидрирование диэтиламина и ионизация (М-Н) происходит в равновесных условиях, величина энергии активации образования и ионизации дегидрированного диэтиламина составляет $(\varphi - E_i - E_{ai}) = -(0.42) - (-0.45)$ eV. Поверхность NaAu_x в диапазоне температур 600–1000 К остается квазистационарной при изменении температуры эмиттера со скоростью $\nu_T \sim 2$ К/с. Образование и ионизация соединений, образующихся вследствие распада димеров молекул диэтиламина и молекулярных кластеров, в диапазоне температур 600–1000 К при изменении температуры эмиттера со скоростью $\nu_T \sim 20$ К/с происходит в нестационарных условиях за счет большого их времени жизни.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Э.Я. Зандберг, Н.И. Ионов. *Поверхностная ионизация* (Наука, М., 1969) [E.Ya. Zandberg, N.I. Ionov. *Surface Ionization* (Israel Program of Scientific Translations, Jerusalem, 1971)]
- [2] U.Kh. Rasulev, E.Ya. Zandberg. *Prog. Surf. Sci.*, **28** (3–4), 181 (1988). DOI: 10.1016/0079-6816(88)90003-2
- [3] У.Х. Расулев, Э.Я. Зандберг, М.Р. Шарапудинов. *ТЭХ*, **6** (3), 328 (1970).
- [4] Э.Я. Зандберг, У.Х. Расулев. *Успехи химии*, **51** (9), 1425 (1982).
- [5] М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин. *ЖТФ*, **83** (6), 51 (2013). [M.V. Knatk'o, M.N. Lapushkin. *Tech. Phys.*, **58** (6), 827 (2013). DOI: 10.1134/S1063784213060170]
- [6] У.Х. Расулев, Ш.М. Халиков. *ЖОХ*, **12** (3), 479 (1976).
- [7] M.V. Knatko, M.N. Lapushkin. *Eur. J. Mass Spectrom.*, **26** (5), 351 (2020). DOI: 10.1177/1469066720950553
- [8] M.V. Knatko, M.N. Lapushkin. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **35** (17), e9144 (2021). DOI: 10.1002/rcm.9144
- [9] Э.Я. Зандберг, У.Х. Расулев. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **40** (8), 1562 (1976).
- [10] Э.Я. Зандберг, У.Х. Расулев. *ДАН СССР*, **187** (4), 777 (1969).
- [11] М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин. *ЖТФ*, **92** (3), 481 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2022.03.52144.236-21
- [12] T. Fuji, H. Jimba. *Int. J. Mass Spectr. Ion Proces.*, **79** (3), 221 (1987). DOI: 10.1016/0168-1176(87)83001-X
- [13] L. Feng, W. Hu, Y. Jiao, L. Zhou, W. Zhang, Z. Hu, Y. Liu. *J. Anal. At. Spectrom.*, **35** (4), 736 (2020). DOI: 10.1039/C9JA00385A
- [14] M. Garçon, M. Boyet, R.W. Carlson, M.F. Horan, D. Auclair, T.D. Mock. *Chem. Geol.*, **476**, 493 (2018). DOI: 10.1016/j.chemgeo.2017.12.003
- [15] A. Quemet, A. Ruas, V. Dalier, C. Rivier. *Int. J. Mass Spectr.*, **438**, 166 (2019). DOI: 10.1016/j.ijms.2019.01.008
- [16] S. Kasar, T. Aono, S.K. Sahoo. *Spectrochim. Acta Part B: Atom. Spectr.*, **180**, 106161 (2021). DOI: 10.1016/j.sab.2021.106161
- [17] M. Willig, A. Stracke. *Chem. Geol.*, **476**, 119 (2018). DOI: 10.1016/j.chemgeo.2017.11.010
- [18] K.R. Bermingham, R.J. Walker, E.A. Worsham. *Int. J. Mass Spectr.*, **403**, 15 (2016). DOI: 10.1016/j.ijms.2016.02.003
- [19] Э.Я. Зандберг. *ЖТФ*, **65** (9), 1 (1995).
- [20] У.Х. Расулев, И.А. Бурякин, Е.В. Крылов, А.Л. Макасем, Э.Г. Назаров, В.В. Первухин. *Журн. аналит. хим.*, **48**, 156 (1993).
- [21] С.С. Исхакова, У. Хасанов, У.Х. Расулев, Д.Т. Усманов. *Письма в ЖТФ*, **46** (24), 23 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.24.50423.18458 [S.S. Iskhakova, U. Khasanov, U.Kh. Rasulev, D.T. Usmanov. *Tech. Phys. Lett.*, **46** (12), 1231 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020120196]
- [22] А.Ш. Раджабов, С.С. Исхакова, Д.Т. Усманов. *ЖТФ*, **91** (2) 1893 (2021). DOI: 10.21883/JTF.2021.12.51753.164-21
- [23] S.S. Iskhakova, A.V. Mikhailin, U.Kh. Rasulev, Ya.R. Sagatov, U. Khasanov. *J. Anal. Chem.*, **59** (1), 50 (2004). DOI: 10.1023/B:JANC.0000011668.20677.d1
- [24] Д.В. Капустин, А.А. Буш, К.О. Нагорнов, В.И. Капустин. *Письма в ЖТФ*, **38** (4), 83 (2012). [D.V. Kapustin, A.A. Bush, K.O. Nagornov, V.I. Kapustin. *Tech. Phys. Lett.*, **38** (2), 197 (2012). DOI: 10.1134/S1063785012020277]

- [25] В.И. Капустин, В.С. Петров, А.А. Черноусов. Письма в ЖТФ, **30** (17), 19 (2004).
- [26] В.И. Капустин, К.О. Нагорнов, О.Н. Харыбин, Е.Н. Николаев. Химическая физика, **30** (7), 81 (2011).
- [27] Э.Г. Назаров, У.Х. Расулев. *Нестационарные процессы поверхностной ионизации* (Изд. „ФАН“ АН Республики Узбекистан, Ташкент, 1991)
- [28] М.В. Кнат'ко, М.Н. Лапушкин, В.И. Палеев. ЖТФ, **75** (4), 109 (2005). [M.V. Knat'ko, M.N. Lapushkin, V.I. Paleev. Tech. Phys., **50** (4), 498 (2005). DOI: 10.1134/1.1901791]
- [29] М.В. Кнат'ко, М.Н. Лапушкин, В.И. Палеев. Письма в ЖТФ, **31** (8), 19 (2005). [M.V. Knat'ko, M.N. Lapushkin, V.I. Paleev. Tech. Phys. Lett., **31** (4), 322 (2005). DOI: 10.1134/1.1920385]
- [30] H.L. Abbott, I. Harrison. J. Chem. Phys., **125** (2), 024704 (2006). DOI: 10.1063/1.2208362
- [31] K.M. DeWitt, L. Valadez, H.L. Abbott, K.W. Kolasinski, I. Harrison. J. Phys. Chem. B, **110** (13), 6705 (2006). DOI: 10.1021/jp0566865
- [32] В.Н. Кондратьев. *Кинетика химических газовых реакций* (Изд. АН СССР, М., 1958)