

13.2

## Исследование диссоциативной поверхностной ионизации молекул тебаина нестационарными методами поверхностной ионизации

© Г.Т. Рахманов<sup>1</sup>, Д.Т. Усманов<sup>2</sup><sup>1</sup> Национальный университет Узбекистана им. М. Улугбека, Ташкент, Узбекистан<sup>2</sup> 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  $\Delta I_i$  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  $40 \text{ mm}$  и шириной  $1 \text{ mm}$ . 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  $10^{-5} \text{ s}$ . 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  $\text{W}_x\text{O}_y$ . 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  $\text{W}$  с коэффициентом ионизации  $\beta$ , 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

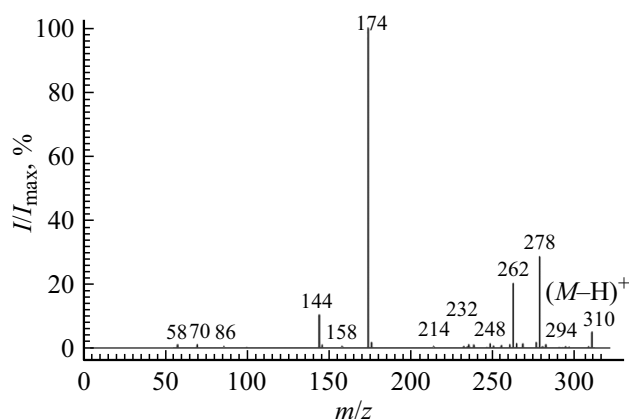


Рис. 1. Масс-спектр ПИ тебаина на окисленном вольфраме (температура эмиттера  $T_e = 1000$  К).

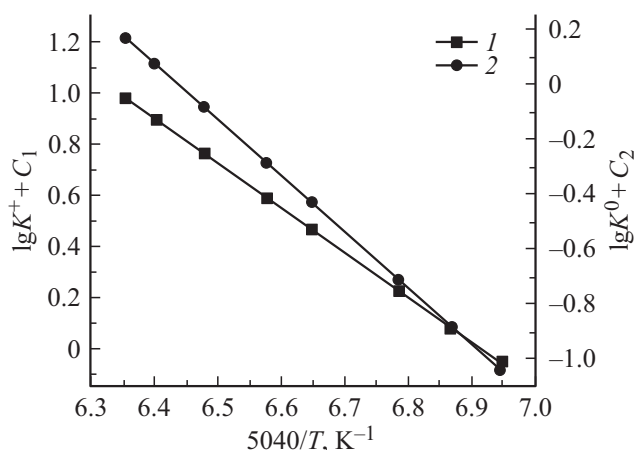


Рис. 2. Зависимость  $\lg[K(T)\beta(T)] = f\left(\frac{5040}{T}\right)$  (1) и  $\lg[K(T)(1 - \beta(T))] = f\left(\frac{5040}{T}\right)$  (2) при ионизации молекул тебаина для радикалов  $C_{11}H_{12}ON^+$  ( $m/z = 174$ ) в условиях ММН.

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

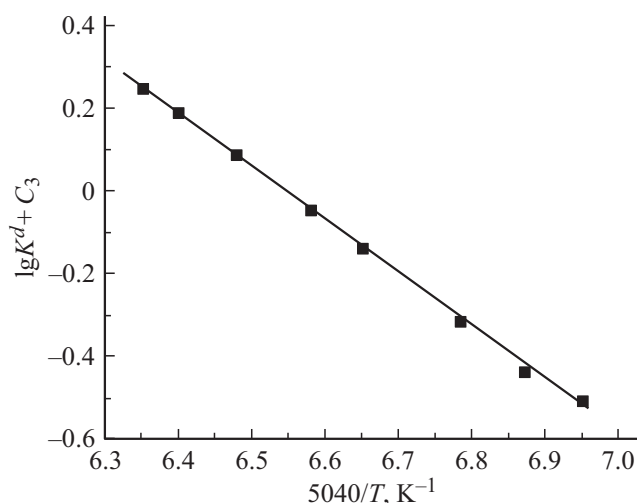


Рис. 3. Зависимость  $\lg[K^d(T)\beta(T)] = f\left(\frac{5040}{T}\right)$  при ионизации молекул тебаина для радикалов  $C_{11}H_{12}ON^+$  ( $m/z = 174$ ) в условиях ММП.

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  $\tau_{VMM}$  — время жизни, определенное в ММН.

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

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