

УДК 537.536.657:541.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ДИССОЦИАТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ИОНИЗАЦИИ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

©2008 г. И.М.Саидумаров, Г.Т.Рахманов, Х.К.Худоева.

Институт Электроники им. У.А. Арифова, Ташкент, Узбекистан

Поступила в редакцию

Адсорбция и поверхностная ионизация многоатомных молекул лидокаина и новокаина на поверхности окисленного вольфрама исследована методами модуляции напряжения и модуляции потока в единых экспериментальных условиях с помощью высоковакуумной масс-спектрометрической установки с использованием «черной камеры» все стенки, которой охлаждается жидким азотом.

Определены константы скоростей и энергии активации диссоциации исходных адсорбированных молекул по  $(C - C)_\beta$  и  $(C - H)_\beta$  связям с образованием ионизируемых радикалов и термодесорбции этих радикалов в виде ионов  $(C_2H_5)_2N^+ = CH_2$  и  $(C_2H_5)_2N^+ = C_2H_4$ .

### Введение

Нестационарные процессы поверхностной ионизации (ПВИ) используют для определения кинетических характеристик термодесорбции частиц (средние времена жизни адсорбированных частиц по отношению к их десорбции в заряженном и нейтральном состоянии, величины энергии активации десорбции и энтропийные множители в уровнях десорбции) [1,2]. Систему адсорбат-адсорбент выводят каким-либо образом из состояния равновесия и её релаксацию в новое равновесное состояние изучают по изменению во времени тока десорбируемых ионов, который, как известно, пропорционален концентрации ионизируемых частиц на поверхности адсорбента.

Изменение поверхностной концентрации  $N(t)$  определяется уравнением непрерывности

$$dN(t)/dt = v - w(T)N(T) \quad (1)$$

где  $\nu$  - поток частиц, поступающих на поверхность,  $T$  - температура адсорбента и  $w(T)$  - вероятность убыли частиц с поверхности адсорбента или сумма констант скоростей всех гетерогенных процессов, влияющих на поверхностную концентрацию ионизируемых частиц. В случае ПВИ атомов  $w(T)$  определяется суммой констант скорости десорбции 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.

Нестационарные условия создают путем резкого изменения:

потока  $\nu$  - метод модуляции потока (ММП);

температуры  $T$  - метод модуляции температуры (ММТ);

полярности, отбирающего ионы, электрического поля – метод модуляции напряжения (ММН) [2].

Обнаружение [3] и выявление основных закономерностей ПВИ многоатомных частиц – молекул и радикалов органических и биоорганических соединений [4] позволили развить ММН [5] и ММП [6] применительно к многоатомным частицам. Было найдено, что при ПВИ исходных молекул релаксация ионного тока  $I(t)$  как и в случае ПВИ атомов экспоненциально, но определяется не только константой скорости термодесорбции исходных молекул в заряженном  $K_M^+ = C \exp(-E_M^+/kT)$  и нейтральном  $K_M^0 = D \exp(-E_M^0/kT)$  состояниях, но и константами скоростей всех гетерогенных реакций приводящих к убыли молекул  $\sum_i K_{Mi}^d$  которых в узком температурном интервале можно представить как  $K_M^d = G_M^* \exp(-E_d^*/kT)$ . Поэтому по графикам  $\ln I(t) = f(t)$  можно определять среднее время жизни молекул на поверхности адсорбента

$$\bar{\tau}_M = 1/W_M = 1/K_M^+ + K_M^0 + K_M^d$$

В случае ПВИ продуктов химических превращений исходных молекул на поверхности (например, наиболее часто встречаемый случай ПВИ органических соединений – ионизация продуктов диссоциации исходных молекул) изменение поверхностной концентрации  $i$ -тых частиц  $n_i(t)$  следует уравнению непрерывности

$$dn_i(t)/dt + W_i(T) \cdot n_i(t) = \nu_i(t) \quad (2)$$

в котором  $w_i(T) = K_i^+ + K_i^0 + \sum_m K_{im}^d$  по аналогии с  $w_M(T)$ , а эффективный поток  $i$ -тых частиц на поверхность  $v_i(T) = N(t)K_{Mi}^d$ , где  $N(t)$  - концентрация исходных молекул, а  $K_{Mi}^d$  - константа скорости диссоциации исходной молекулы с образованием  $i$ -ой частицы. Решение этого уравнения как в случае ММН [5], так и в ММП [6] показало, что изменение  $I_i(t)$  тока ионов  $i$ -тых частиц не следует экспоненциальному закону и зависит как от  $w_M$ , так и от  $w_i$ . Однако, в случае ММН можно выделить случаи, когда изменение тока  $\Delta I_i$  изменение поверхностной концентрации  $i$ -тых частиц  $\Delta n_i$  описывается экспонентой

$$\Delta I_i \sim \Delta n_i = \Delta n_{\max} \exp(-w_i(T) \cdot t)$$

Для этого должно быть  $K_M^+ \ll K_M^0 + K_M^d$ , например, когда исходные молекулы не десорбируются в виде ионов из-за относительно высокого значения потенциал ионизации и превращения их на поверхности в другие частицы, ионизируемые путем ПВИ. Это часто встречаемый в практике ПВИ органических соединений случай, когда в виде ионов с большой эффективностью десорбируются продукты диссоциации исходных молекул и не десорбируются сами молекулы [4]. Поэтому в работах [5] ММН экспериментально определенные кинетические характеристики десорбции ряда многоатомных частиц, находятся в хорошем согласии с результатами изучения ПВИ этих частиц в стационарных условиях (величины плотности токов ионов, их температурные зависимости и др.) [4].

В отличие от ММН, использование ММП для ПВИ продуктов диссоциации исходных молекул не дает однозначных результатов. Решение (2) в этом случае дает [6]

$$n_i(t) \sim A \exp[-K_M(T)t] + B \exp[-K_i(T) \cdot t] \quad (3)$$

Поэтому зависимость  $I_i(t) \sim n_i(t)$  может проявиться в эксперименте как экспоненциальная функция только, если вклад одного членов (3) является определяющим. Очевидно, таким будет вклад наиболее медленного процесса. Так, если  $\tau_M \gg \tau_i$  ( $K_M \ll K_i$ ), то  $I_i(t) \sim n_i(t) \sim A \exp[-K_M(T) \cdot t]$ , и по изменению тока ионов продуктов диссоциации исходных молекул, т.е. по графикам

$\ln I_i = f(t)$ , можно определить константы скорости или среднее время жизни исходных молекул на поверхности. Если же  $\tau_i \gg \tau_m$  ( $K_m \gg K_i$ ), то  $I_i(t) \sim n_i(t) \sim B \exp[-K_i(T) \cdot t]$  то в этом случае изменение тока  $i$ -тых частиц определяется кинетическими характеристиками их десорбции. Поэтому, экспериментально полученные в [6] методом МП величины  $\tau$  и  $E$  не могли быть отнесены авторами однозначно ни к характеристикам молекул, ни к характеристикам продуктов их диссоциации. Для интерпретации результатов полученных ММП требуются дополнительные сведения. Такими дополнительными сведениями, на наш взгляд, могут стать результаты изучения одних и тех же систем адсорбат-адсорбент в одинаковых экспериментальных условиях обоими методами. Если величины кинетических характеристик, полученные обоими методами, совпадут, то тогда это указывает на случай, когда  $K_m \gg K_i$  и полученные характеристики следует отнести к ионизации продуктов диссоциации исходных молекул. В случае несовпадения результатов двух методов, значения полученные ММП следует отнести к кинетическим характеристикам исходных молекул ( $K_m > K_i$ ). Если при этом в качестве системы адсорбат-адсорбент выбрать молекулы не десорбирующихся с поверхности адсорбента в виде молекулярных ионов, а диссоциирующие на поверхности адсорбента с образованием легкоионизируемых путем ПВИ радикалов, то в выражении (3)  $K_m(T) \cong K_{M_i}^d(T)$ . Поэтому при использовании в единых экспериментальных условиях ММН и ММП можно определить не только кинетические характеристики продуктов диссоциации исходных молекул, но и кинетические характеристики гетерогенной реакции диссоциации сложной молекулы с получением ионизируемых многоатомных частиц – константу скорости реакции диссоциации  $K_M^d$  или характеристическое время реакции диссоциации  $\tau_d = 1 / K_M^d$ , энергию активации реакции  $E_M^d$  и энтропийный множитель  $G^*$ , как это было продемонстрировано ранее для диссоциативной ПВИ двухатомных молекул щелочно – галоидных солей [7] и для ряд многоатомных молекул на поверхности окисленного вольфрама[8-9].

**Экспериментальная методика и техника эксперимента**

Использовалась высоковакуумная масс-спектрометрическая установка [7]. Эмиттером (адсорбентом) служила вольфрамовая лента толщиной 10 мкм, длиной 40 мм и шириной 1мм. После высокотемпературного отжига, текстурирования он окислялся в режиме описанный в [10] и имела работу выхода  $\phi_u^* \cong 6.5 eV$  и  $\phi_s^* \cong 5.8 eV$ . Температура эмиттера измерялось с помощью микропиromетра ВИМП-015М.

Потоки адсорбатов получали путем испарения веществ из кнудсеновских ячеек, выполненных из кварцевого стекло. Прерывание потока молекул (ММП) обеспечивалось металлической заслонкой с электромагнитным приводом, управляемым электронной схемой. Время перекрытия потока была равной 1 мс, частота и скважность модуляции потока были регулируемы [6]. В отличие от [5-7] 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, а рассеянные молекулы замораживались на стенке «черной» камеры. В такой геометрии прибора поток молекул прервался полностью и фоновый ток отсутствовал. Остаточное давление в приборе было  $\sim 10^{-6}$  Ра.

Методика модуляции напряжения у поверхности эмиттера была, как в [7], с регулируемым временем запираания ионов, со времени установления сигнала задержки не более  $10^{-5}$  сек.

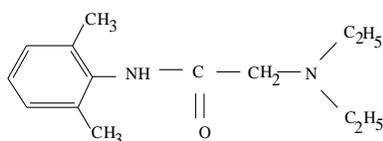
Принимались специальные меры для предотвращения «отравления» эмиттера продуктами разложения исследуемых молекул [4]: использовались минимальные потоки исследуемых молекул на поверхность, была предусмотрена возможность подачи на поверхность эмиттера потока кислорода ( $\sim 5 \cdot 10^{13}$  мол / см<sup>2</sup> сек), осуществлялся контроль возможности отравления поверхности сложными исследуемыми молекулами путем сравнения с результатами, в т.ч. полученными ранее, при адсорбции молекул с существенно меньшими числом атомов углерода например, результаты адсорбции лидокаина с получением ионов  $CH_2 = N^+(C_2H_5)$  или новокаина с получением ионов  $(C_2H_5)_2 N^+ = C_2H_4$ .

## Результаты и их обсуждение

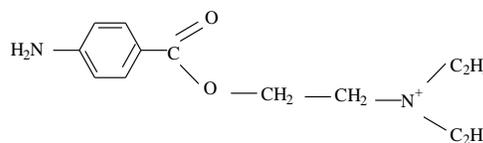
В качестве адсорбатов были выбраны молекулы азотистых оснований, которые в соответствии с установленными закономерностями ПвИ органических соединений [4] адсорбируются с помощью неподеленной пары электронов атома азота, образуя координационную связь с поверхностью. Оттягивание неподеленной пары электрона азота к эмиттеру приводят к образованию на атоме азота частичного положительного заряда. Последнее вызывает ослабление  $\beta$ -связей ( $C-H$  и  $C-C$ ) относительно атома азота. Разрыв этих связей приводит к образованию на поверхности эмиттера радикалов  $(M-H)_{ads}$  и  $(M-R)_{ads}$ , которые имеют невысокое значение потенциала ионизации ( $<6.5$  eV) [4] и легко отдают электрон эмиттеру десорбируясь в виде валентно насыщенных устойчивых ионов с 4-х валентным положительно заряженным атомом азота. Плотность тока таких ионов, например, при адсорбции третичных алкиламинов и их производных на окисленном вольфраме составляет до  $\sim 5 A / Torr \cdot sm^2$ . Поэтому выбранные вещества должны были ионизироваться с высокой эффективностью с образованием ионов продуктов диссоциации исходных молекул.

Структурная формула этих молекул приведены ниже:

Лидокаин  $C_{14}H_{22}N_2O$



Новокаин  $C_{13}H_{20}N_2O_2$



Продукты диссоциации исходных молекул  $(C_2H_5)_2NCH_2$  и  $(C_2H_5)_2NC_2H_4$  имеют относительно низкие значения потенциал ионизации  $V$  и ионизируются на поверхности окисленного вольфрама с коэффициентом ионизации  $\beta$  близким к единице. Поэтому для этих радикалов  $K_i^+ \gg K_i^0 + K_i^{d*}$  и при использовании ММН при реверсе полярности электрического поля должен наблюдаться всплеск ионного тока вызванный увеличением поверхностной концентрации  $n_i$  ионизируемых частиц. Всплеск токов действительно наблюдались при адсорбции всех исследованных веществ. Однако, эти всплески тока наблюдались только в узком температурном диапазоне для  $(C_2H_5)_2NCH_2$   $\Delta T \sim 60 \div 70 K$  и для  $(C_2H_5)_2NC_2H_4$   $\Delta T \sim 35 \div 40 K$ .

При этом зависимости  $\Delta I_i(t)$  в этом интервале  $T$  были экспоненциальными. Они были повторяемые при  $T = const$  и менялись при изменении  $T$ . Графики зависимостей  $\ln \Delta I_i = f(t)$  для разных  $T$  эмиттера представлены на рис.1а и 3а. По полученным из этих графиков величинам  $\tau_i(T)$  или  $K_i(T)$  и значения  $\beta^* = \frac{\Delta I_i}{I_i}$ , полученным по отношению токов этих частиц в максимум всплеска тока, был построен график Аррениуса  $\lg [K_i(T) \cdot \beta^*(T)] = \lg K_i^+(T) = f(1/T)$ . По ним (см.рис.2,4) определялись  $E_i^+$  и  $C$ .

Аналогично, графики  $\ln \Delta I_i = f(t)$  для разных  $T$  в ММП представлены на рис.1б и 3б. Видно, что  $\tau$  полученные в ММП (рис.1б и 3б) в 3 ÷ 4 раза больше, чем  $\tau_i$ , полученных ММН (рис.1а и 3а) при тех же температурах эмиттера. Это наблюдались для всех исследованных адсорбатов. Поэтому  $\tau$  полученные ММП мы могли отнести  $\tau_M \approx \tau_d$ . По полученным из графиков величин характеристического времени реакции  $\tau_d$  или константы скорости реакции  $K^d$  строились график Аррениуса (типичные графики на рис.2,4), по которым были определены энергия активации диссоциации  $E^d$  и энтропийный множитель  $G^*$ :

#### Метод модуляции напряжения

Лидокаин,

$$K_{86}^+ = 1 / \tau_{ММН} = 10^{(11,5 \pm 1,0)} \cdot \exp(-1,35 \text{ eV} / kT); \lg C = 11,5$$

Новокаин,

$$K_{100}^+ = 1 / \tau_{ММН} = 10^{(9,8 \pm 1,0)} \cdot \exp(-1,05 \text{ eV} / kT); \lg D^* = 9,8$$

#### Метод модуляции потока

Лидокаин,

$$K_{86}^d = 1 / \tau_{ММН} = 10^{(10,05 \pm 1,0)} \cdot \exp(-1,10 \text{ eV} / kT); \lg G = 10,05$$

Новокаин,

$$K_{100}^d = 1 / \tau_{ММН} = 10^{(8,2 \pm 1,0)} \cdot \exp(-0,9 \text{ eV} / kT); \lg D^* = 8,2$$

Сравнение результатов с полученными результатами в работе [9], свидетельствуют о хорошем совпадении величин  $k^+$  и  $E^+$ , полученных методом МН для одинаковых ионизируемых радикалов при адсорбции разных исходных молекул. Например, для радикала  $(CH_3)_2NCH_2$ , полученных при адсорбции различных молекул получены величины кинетических характеристик десорбции  $k^+$  и  $E^+$  совпадающие в пределах ошибок эксперимента. Это обнадеживает и свидетельствует также в пользу правильности наших впервые выполненных экспериментов по определению кинетических характеристик гетерогенной реакции диссоциации многоатомных молекул.

### Заключение

Изучение адсорбции и диссоциативной поверхностной ионизации многоатомных молекул азотистых оснований на поверхности окисленного вольфрама методами модуляции напряжения и модуляции потока в единых экспериментальных условиях позволяет определять не только константу скорости  $k^+$  и энергию активации  $E^+$  десорбции в виде ионов продуктов диссоциации исходных молекулы, но и характеристическое время  $\tau_d$  и энергию активации  $E^d$  реакции диссоциации исходных молекул с получением ионизируемой частицы.

Константа скорости  $k^+$  и энергия активации  $E^+$  определены для радикалов  $(C_2H_5)_2NCH_2$  (при адсорбции молекул лидокаина) и для радикалов  $(C_2H_5)_2N^+ = C_2H_4$ , которые согласуется с предыдущими результатами. Впервые определены константа скорости  $k^d$  и энергия активации  $E^d$  для реакции диссоциации адсорбированных молекул по разрывом  $(C - C)_\beta$  и  $(C - H)_\beta$  связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонд Поддержки Фундаментальных Исследований (ФПФИ) Академия Наук Республики Узбекистан по контракту №038-2008 г.

### Подписи к рисункам

Рис.1. Зависимости  $\ln I_i(t) = f(t)$  при адсорбции молекул лидокаина в ММП (а) и ММН (б): 1-730К; 2-738К; 3-745К; 4-757К; 5-770К; 6-788К.

Рис.2. Зависимости  $\lg [K(T) \cdot \beta(T)] = f(5040 / T)$  для радикала  $(C_2H_5)_2N^+CH_2$  ( $m/z=86$ ) при адсорбции молекул лидокаина в условиях ММН(1) и ММП(2).

Рис.3. Зависимости  $\ln i_i(t) = f(t)$  радикала  $(CH_5)_2N^+C_2H_4$  ( $m/z=100$ ) при адсорбции молекул новокаина в ММП(а) и зависимости  $\ln \delta \cdot i(t) = f(t)$  в ММН(б): 1-685К; 2-697К; 3-708К; 4-720К; 5-730К.

Рис.4. Зависимости  $\lg [K(T) \cdot \beta(T)] = f(5040 / T)$  для радикала  $(CH_5)_2N^+C_2H_4$  ( $m/z=100$ ) при адсорбции молекул новокаина в условиях ММН(1) и ММП(2).

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. *Зандберг Э.Я., Ионов Н.И.*, М.: Наука, 1969. С.438.
2. *Назаров Э.Г., Расулев У.Х.* // ФАН, Ташкент, 1991.с.204.
3. *Зандберг Э.Я., Расулев У.Х., Шустров Б.Н.* // Докл. АН СССР. 1967. Т.172. с.885-886.
4. *Rasulev U.Kh. and Zandberg E.Ya*// Progress in Surface Science. 1988. V.28. N3/4. P.181.
5. *Зандберг Э.Я., Ионов Н.И., Расулев У.Х., Халиков Ш.М.* // ЖТФ. – 1978. – Т.48. – С. 133.
6. *Зандберг Э.Я., Назаров Э.Г., Расулев У.Х.* // ЖТФ. 1980. – Т. 50 С. 1752.
7. *Назаров Э.Г., Расулев У.Х., Рахмонов Г.Т.* // письма в ЖТФ.- 1987. – Т. 13. – С.354.
8. *Rakhtanov G.T., Rasulev U.Kh, Saidumarov I.M.*// Surface and Interface Analysis, Volume 38, 2006, P.219-223.
9. *Rasulev U.Kh.* Proceedings of Symposium of Surface Sciens. Austria, March 3-9, 2002, p.37-39.
10. *Зандберг Э.Я., Назаров Э.Г., Расулов У.Х.* // ЖТФ. – 1980. – Т. 50. – С.796.

## Аннотация

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ДИССОЦИАТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ИОНИЗАЦИИ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

И.М.Саидумаров, Г.Т.Рахманов, Х.К.Худоева.

Адсорбция и поверхностная ионизация многоатомных молекул лидокаина и новокаина на поверхности окисленного вольфрама исследована методами модуляции напряжения и модуляции потока в единых экспериментальных условиях с помощью высоковакуумной масс-спектрометрической установки с использованием «черной камеры» все стенки которой охлаждается жидким азотом.

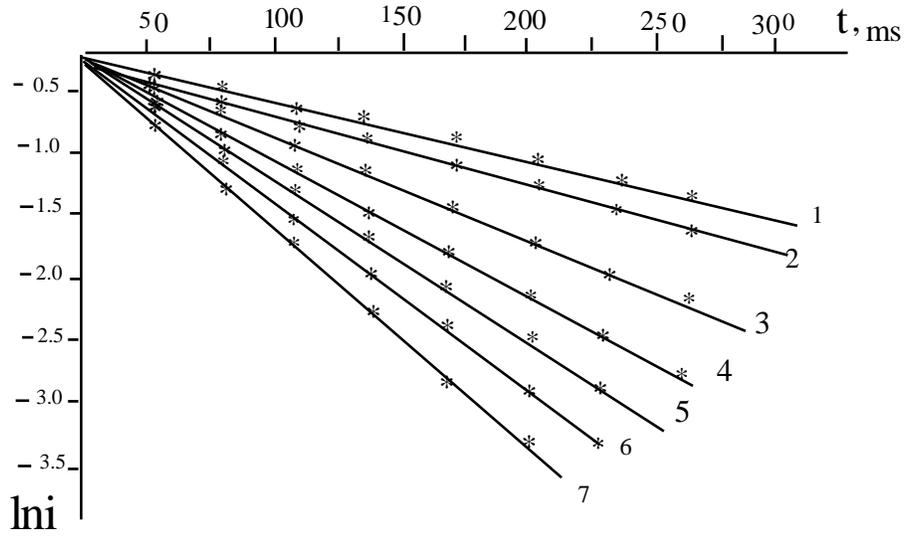
Определены константы скоростей и энергии активации диссоциации исходных адсорбированных молекул по  $(C - C)_\beta$  и  $(C - H)_\beta$  связям с образованием ионизируемых радикалов и термодесорбции этих радикалов в виде ионов  $(C_2H_5)_2N^+ = CH_2$  и  $(C_2H_5)_2N^+ = C_2H_4$ .

**Abstract****Determination of dissociative surface-ionization process kinetics of multiatomic particles**

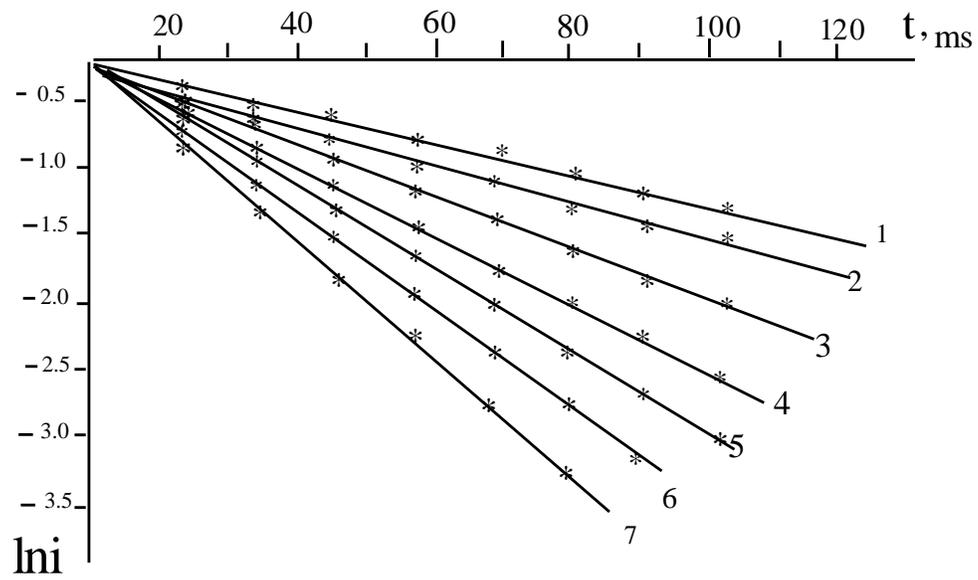
I. M. Saidumarov, G.T. Rakhmanov, Kh.Q. Khudoyeva

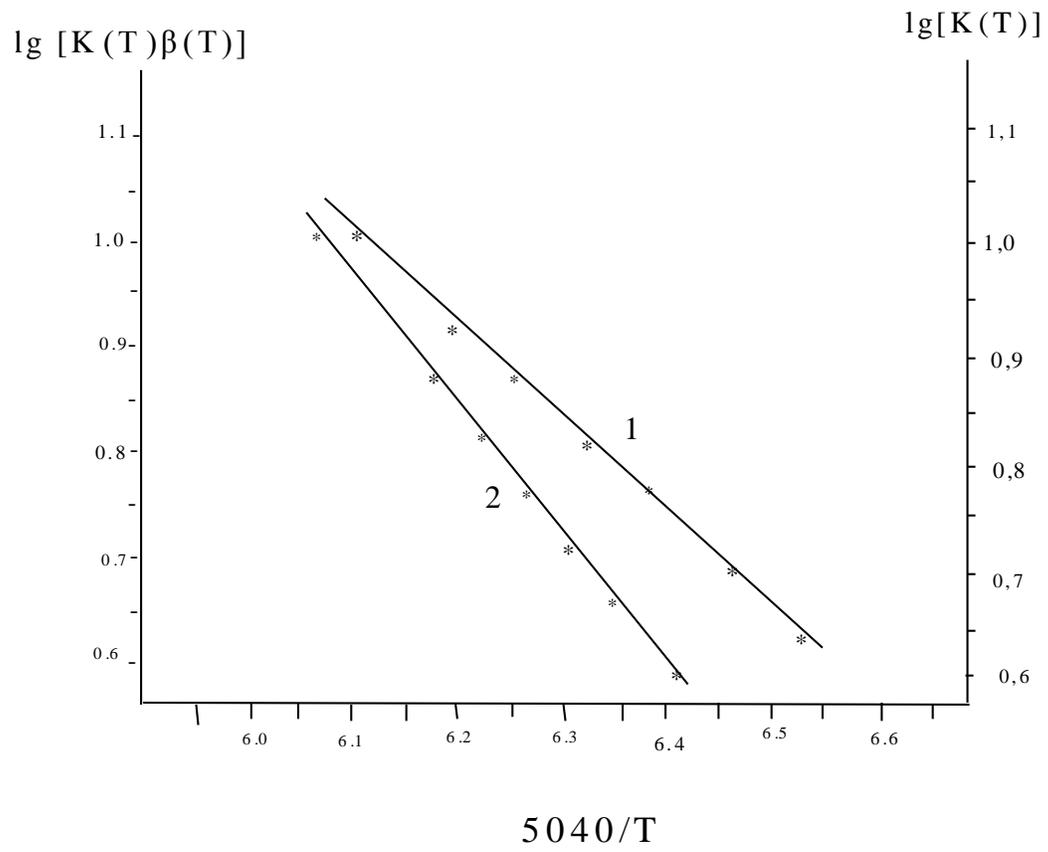
Adsorption and surface ionization of procaine, lidocaine and procaine on oxidized tungsten surface have been studied by the methods of voltage modulation and flux modulation under identical experimental conditions with the high-vacuum mass-spectrometric set up having a “black” chamber with the walls cooled with liquid nitrogen. Rate constants and activation energy of dissociation reaction of initial adsorbed molecules by  $(C - C)_\beta$  and  $(C - H)_\beta$  bonds with formation of radicals to be ionized have been defined. Also rate constants and activation energy of desorption of these radicals as ions  $(C_2H_5)_2N^+ = CH_2$  and  $(C_2H_5)_2N^+ = C_2H_4$  have been determined.

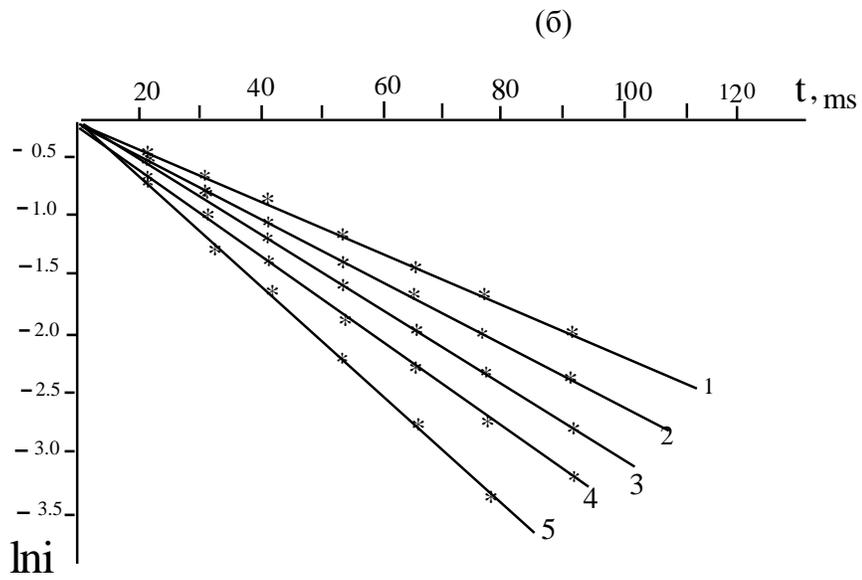
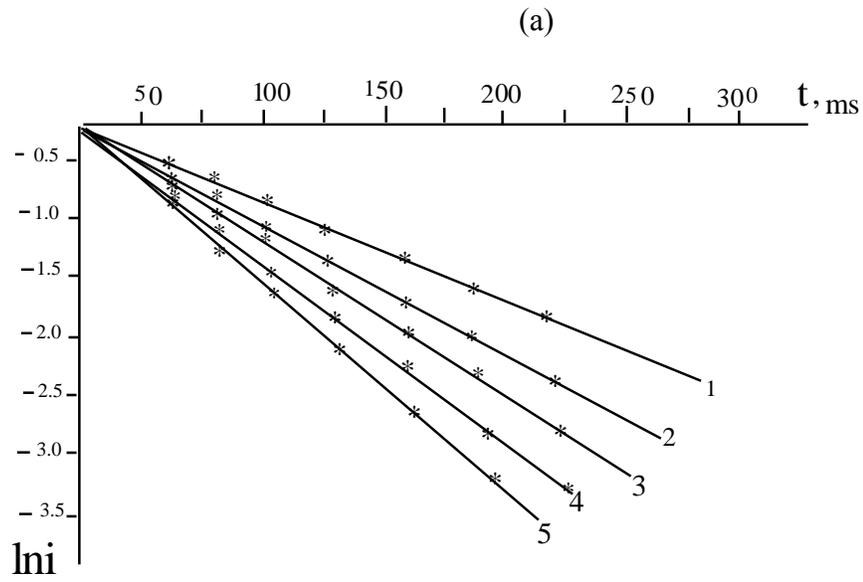
(a)

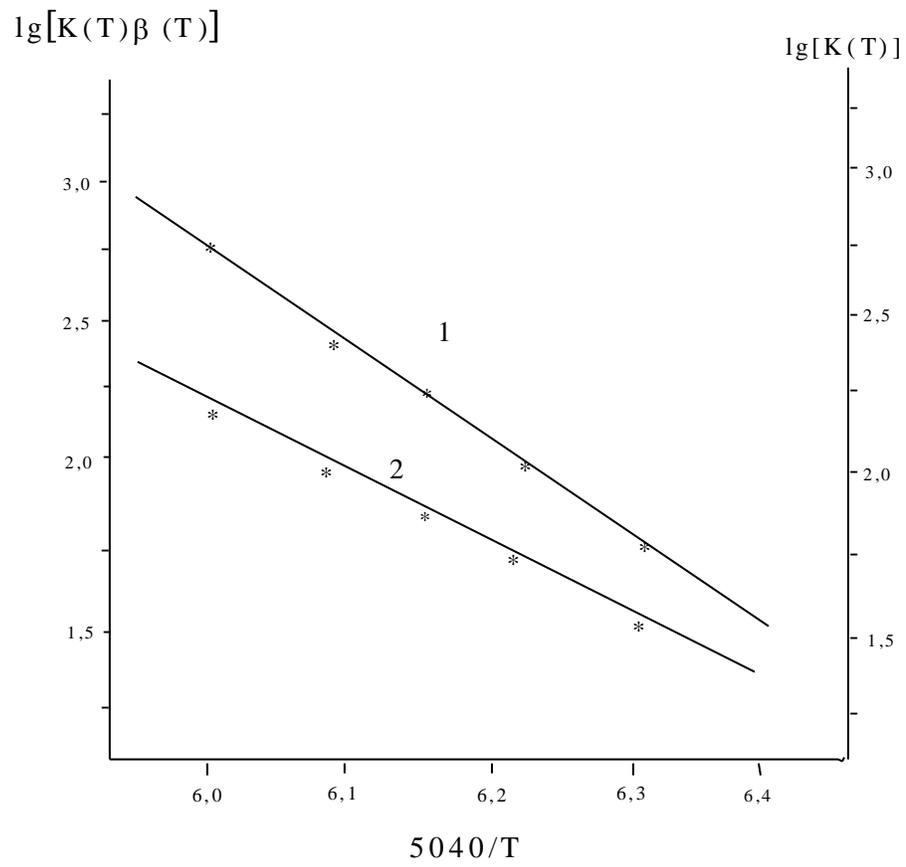


(б)









## Сведения об авторах

№	Ф.И.О.	Место работы, должность, ученая степень	Адрес, телефон, факс	Домашний адрес
1.	Саидумаров Ильхамжан Миралимович	Институт электроники, АН РУз, младший научный сотрудник	100125, Узбекистан, Ташкент, ул.Ф. Ходжаева 33 Тел.: 99871-262-53-90 Факс: 99871-262-67-87 e-mail: <a href="mailto:saidilh@mail.ru">saidilh@mail.ru</a>	100110, Узбекистан г. Ташкент, Юнусабадский район, мк-н ТашГРЕС д.25 <sup>а</sup> кв.21
2.	Рахманов Ганивой Тоджиевич	Институт электроники, АН РУз, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник	100125, Узбекистан, Ташкент, ул.Ф. Ходжаева 33 Тел.: 99871-262-53-90 Факс: 99871-262-67-87 e-mail: <a href="mailto:aie@aie.uz">aie@aie.uz</a>	100125, Узбекистан г.Ташкент, М. Улугбекский район, массив Ялангоч д.112, кв19.
3.	Худоева Хулкар Кандиёровна	Институт электроники, АН РУз, аспирант	100125, Узбекистан, Ташкент, ул.Ф. Ходжаева 33 Тел.: 99871-262-53-90 Факс: 99871-262-67-87 <a href="mailto:Quyosh_13@mail.ru">Quyosh_13@mail.ru</a>	100125, Узбекистан г. Ташкент, ул.Ф. Ходжаева 51, дом аспирантов, комната 68.