

**ИОН ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 РАҚАМЛИ ИЛМЙ КЕНГАШ**

ИОН-ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ

РАХМАНОВ ҒАНИБОЙ ТОДЖИЕВИЧ

**АТОМ ВА КЎП АТОМЛИ ЗАРРАЧАЛАРНИНГ ВОЛЬФРАМ ВА
МОЛИБДЕН ЮЗАСИ БИЛАН ЎЗARO ТАЪСИРИНИНГ КИНЕТИК
ХАРАКТЕРИСТИКАЛАРИ**

01.04.04- Физик электроника

**ФИЗИКА-МАТЕМАТИКА ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc) ДИССЕРТАЦИЯСИ
АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2023

**Физика-математика фанлари доктори(DSc) диссертацияси
автореферати мундарижаси**

**Оглавление автореферата диссертации доктора(DSc) физико-
математических наук**

**Contents of the dissertation abstract of the doctor (DSc) on physical
and mathematical sciences**

Рахмонов Ганибой Тоджиевич

Атом ва кўп атомли заррачаларнинг вольфрам ва молибден сирти
билан ўзаро таъсири кинетик характеристикалари

..... 3

Рахманов Ганибой Таджиевич

Кинетические характеристики взаимодействия атомных и
многоатомных частиц с поверхностью вольфрама и молибдена

..... 28

Rakhmanov Ganiboy Tadjiyevich

Kinetically characteristics interaction of atoms and molecules with
wolfram and molybdenum surface

53

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

Эълон қилинган ишлар рўйхати

List of published works 65

**ИОН ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 РАҚАМЛИ ИЛМЙ КЕНГАШ**

ИОН-ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ

РАХМАНОВ ҒАНИБОЙ ТОДЖИЕВИЧ

**АТОМ ВА КЎП АТОМЛИ ЗАРРАЧАЛАРНИНГ ВОЛЬФРАМ ВА
МОЛИБДЕН ЮЗАСИ БИЛАН ЎЗARO ТАЪСИРИНИНГ КИНЕТИК
ХУСУСИЯТЛАРИ.**

01.04.04- Физик электроника

**ФИЗИКА-МАТЕМАТИКА ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc) ДИССЕРТАЦИЯСИ
АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2023

Физика-математика фанлари бўйича докторлик диссертацияси (DSc) мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида № B2022.4.DSc/FM206 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси Ион-плазма ва лазер технологиялари институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус ва инглиз (резюме)) Илмий кенгашнинг веб-саҳифасида www.iplt.uz ва «ZiyoNet» Ахборот-таълим порталида (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчилар: Умирзоқов Болтахўжа Ерматович
физика-математика фанлари доктори, профессор
Усманов Дилшодбек Турсунбоевич
физика-математика фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар: Мамадалимов Абдугафур Тешабоевич,
физика-математика фанлари доктори, академик
Ниматов Самад Жайсанович
физика-математика фанлари доктори, доцент
Қутлиев Учқун Отабоевич,
физика-математика фанлари доктори, доцент

Етакчи ташкилот: Қарши Давлат университети

Диссертация ҳимояси Ион-плазма ва лазер технологиялари институти ҳузуридаги илмий даражалар берувчи DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 рақамли илмий кенгашнинг 2023 йил «31» май соат 14³⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100125, Тошкент шаҳри, Дўрмон йўли кўчаси, 33-уй. Тел./факс: (+99871) 262-32-54, e-mail: info@iplt.uz, Ион-плазма ва лазер технологиялари институти мажлислар зали).

Диссертация билан Ион-плазма ва лазер технологиялари институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (4 рақами билан рўйхатга олинган). Манзил: 100125, Тошкент шаҳри, Дўрмон йўли кўчаси, 33-уй. Тел: (+99871) 262-31-69.

Диссертация автореферати 2023 йил «22» май кuni тарқатилди.

(2023 йил «22» май даги 4 рақамли реестр баённомаси)



Х.Б. Ашуров
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш раиси, техника фанлари доктори, профессор.

И.Д. Ядгаров
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш илмий котиби, ф.-м.ф.д., профессор.

Б.Е. Умирзаков
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси, ф.-м.ф.д., профессор.

КИРИШ (Докторлик (DSc) диссертациясининг аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти. Ҳозирги вақтда дунёда фан ва техникага ажратилаётган сармоянинг 80% га яқини моддалар таҳлили муаммоларини ҳал қилиш ва уларни ечишнинг янги технологиялари ва усулларини яратиш, ҳамда мавжудларини такомиллаштиришга сарфланмоқда. Уларга атроф-муҳит объектларида, озиқ-овқат маҳсулотлари ва бионамуналарда мавжуд моддаларнинг из қолдиқ миқдорларини аниқлаш ва уларни таҳлил қилишнинг амалий муаммолари киради. Ушбу масалаларни ечишда ҳозирги вақтда хромато-масс-спектрометрия ва бошқа самарали физик-химиявий методлар каби юқори технологияли методлардан фойдаланилмоқда, ва улар такомиллаштиб борилмоқда. Бундан ташқари ҳозирги вақтда айниқса жадал ривожланаётган физик электроника соҳасида энг муҳим долзарб масалалардан бири қаттиқ жисмлар сиртида содир бўладиган физик-кимёвий ҳодисаларнинг механизмларини етарлича тушуниб етишдир. Ушбу мақсадларда фойдаланиладиган барча қурилма ва усулларнинг асосида сирт ва сиртга тушаётган бошқа турдаги атом ва молекулаларнинг қаттиқ жисм сирти билан ўзаро таъсири ётади.

Физик электрониканинг, хусусан сирт физикасининг анъанавий масалаларидан бири атом ва молекулаларнинг қаттиқ жисм сирти билан ўзаро таъсирини ўрганиш ҳисобланади. Сўнгги йилларда фан ва техниканинг кўплаб соҳаларининг ривожланиши (масалан, эмиссион электроника ва гетероген катализ, нанотехнология, микроэлектроника, материалшунослик ва бошқалар) қаттиқ жисм юзасида содир бўладиган гетероген жараёнлар ҳақида атом ва молекуляр даражада батафсил маълумот олишни талаб қилади. Аммо, муаммо шундаки: амалий муаммоларни ҳал қилиш учун муҳим бўлган бундай маълумотларни олиш қийин. Ва бу ҳолат мавжуд тадқиқот усулларини доимий равишда такомиллаштириш ва янги тадқиқот усулларини излашга ундайди.

Сиртий ионлашишнинг ностационар усуллари заррачаларнинг қаттиқ жисм сирти билан ўзаро таъсирини ўрганишнинг энг информацион усулларида биридир. Масалан, атом оқимларининг адсорбциясида улар термал десорбциянинг кинетик хусусиятларини - сиртдаги заррачаларнинг ўртача яшаш вақтини, атомлар ва ионларнинг буғланиш ҳароратини аниқлашга имкон беради. Молекуляр заррачаларнинг адсорбцияси жараёнида, ионлашиш қоидасига кўра ионлар асосан бошланғич молекулалардан эмас, балки уларнинг сиртдаги гетероген реакциялари маҳсулотларидан ҳосил бўлади. Шунинг учун, ностационар шароитда молекуляр зарраларнинг сиртий ионланишини (СИ) ўрганишда, сиртга келиб тушаётган молекулаларнинг гетероген реакциялари маҳсулотларининг ион тоқлари, нафақат ионлашган заррача ташқи электронининг туннел изотермик ўтиш шартлари ҳақида, балки ионлашувчи заррача ҳосил бўлишига олиб келадиган гетероген реакция жараёни босқичи ҳақида ҳам маълумот олиш имконини беради.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60-сон “2022-2026 йилларга мўлжалланган янги Ўзбекистоннинг тараққиёт

стратегияси тўғрисида” ги Фармони, 2017 йил 17 февралдаги ПҚ-2789-сон “Фанлар академияси фаолияти, илмий-тадқиқот ишларини ташкил этиш, бошқариш ва молиялаштиришни янада такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида” ги, 2019 йил 22 августдаги ПҚ – 4422-сон “Иқтисодий ва ижтимоий соҳаларнинг энергия самарадорлигини ошириш, энергия тежайдиган технологияларни жорий этиш ва қайта тикланадиган энергия манбаларини ривожлантириш бўйича тезкор чора-тадбирлар тўғрисида” ги ва

2019 йил 17 июндаги 4358-сон “2019-2023 йилларда Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий университетда талабалар таёрлашни тубдан таъминлаш ва илмий ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида” ги Қарорлари ва бошқа меърий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация иши муайян даражада хизмат қилади¹.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот Ўзбекистон Республикаси фан ва техникасини ривожлантиришнинг: III “Энергия, энергия ва ресурсларни тежаш, транспорт, машина ва асбобсозлик; замонавий электроника, микроэлектроника, фотоника, электрон асбобларни ишлаб чиқиш” ва ПФИ-2 «Физика, астрономия, энергетика и машинасозлик» устувор йўналишларига мувофиқ амалга оширилди

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий тадқиқотлар шарҳи¹. Икки атомли ва кўп атомли заррачаларнинг қаттиқ жисм юзаси билан ўзаро таъсирининг кинетик характеристикаларини аниқлаш хорижда: Кавано Х. ҳамкасблари ва Фужи Т.С. ходимлари (Япония), америкалик олимлар М.П. Нилл ва К. Мюллер гуруҳи (АҚШ), Л. Ҳолмлид ва Ж.О. Олссон (Швеция) ва бошқалар томонидан жадал ўрганилган. Сўнгги пайтларда турли хил, таркибида азот бўлган органик бирикмаларнинг инсон организмга таъсир қилиш механизмининг қонуниятларини, уларнинг адсорбцияси ва фармакологик хусусиятларини аниқлаш бўйича кўплаб ишлар пайдо бўлди: М.А. М.А.Нуйестис ва унинг ҳаммуаллифлари (НИДА, Балтимор, АҚШ), таркибида азот бўлган органик бирикмалар фармакодинамикасини ва уларнинг инсон организмга таъсирини аниқлаш бўйича тадқиқотлар олиб боришмоқда. А.Ф. Иоффе (Россия) номидаги физика-техника институтида. М.Н. Лапушкин ва М.В. Кнатколар сирт ионланиши ва уни қўллаш бўйича фундаментал ишларни давом эттиришмоқда. Японияда проф. Фуджи Т. (Fujii Toshihiro, Атроф муҳитни ўрганиш Миллий институти, Япония) нинг бу соҳадаги ишлари проф. Ишии А. (Ishii A., Hamamatsu Medical University, Япония), А. Намерой ва бошқа олимларнинг саъйи-ҳаракатлари билан давом эттирилиб ривожлантирилмоқда. Адсорбция, десорбция, кинетика ва термодинамика жараёнлари сўнгги йилларда Ҳиндистонда Парамалам Рамачандран ва бошқалар томонидан жадал ўрганилмоқда (Department of Chemistry, Sri Meenakshi Government College for Women, Maduraj Tamil Nadu).

¹ Диссертация мавзуси бўйича илмий тадқиқотлар <https://www.researchgate.net>, www.elsevier.com, <https://www.nxp.com>, <http://www.bmstu.ru>, <https://www.msu.ru>, <https://www.bsuir.by>, <http://www.enu.kz> ва бошқа манбалар асосида тузилди.

Муаммони ўрганилганлик даражаси. Модданинг кинетик характеристикаларини аниқлашда стационар бўлмаган жараёнлардан фойдаланишни ўтган асрнинг 40-йилларида ўзбек олимлари Стародубцев С.В. ва Арифов У.А., чет эл олимлари Ф.Кнауер ва П.Б. Мун, кейинчалик А.Ф. Иоффе (Россия) институтида Э.Я. Зандберг бошчилигида давом этади. 1982 йилдан бошлаб бу ишлар У.А. Арифов номидаги Электроника институтида, академик Расулев У.Х. ва профессор Назаров Э.Г. лар томонидан давом эттирилди. Ҳозиргача ушбу мактабнинг бу соҳадаги ишлари атом ва кўп атомли заррачаларнинг қаттиқ жисм сирти билан ўзаро таъсири кинетик характеристикаларини аниқлашда давом этмоқда. Таъкидлаб ўтилганидек, Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси У.Арифов номидаги Ион-плазма ва лазер технологиялари институтида ўтган асрнинг 80-йилларидан бошлаб (35 йилдан ортиқ) фундаментал тадқиқотлар олиб борилмоқда. Атом ва кўп атомли заррачаларнинг қаттиқ жисм сирти билан ўзаро таъсирининг кинетик характеристикалари, янги экспресс юқори сезгир танловчан усулларни ишлаб чиқиш ва газни таҳлил қилиш бўйича яратилган ускуналарнинг дунёда ўхшаши йўқ.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ион-плазма ва лазер технологиялари институтининг қуйидаги лойиҳалари фундаментал ва амалий тадқиқот ишлари режаси доирасида амалга оширилди:

№ ФА-Ф2-Ф094 сонли “Кўп атомли заррачаларнинг қаттиқ жисм юзаси билан ўзаро таъсири: адсорбция ва сирт ионлашувининг мувозанат жараёнларидан иккиламчи эмиссия ҳодисаларида ночизиқли кўшилмаган таъсирларгача” (2008–2012); №ФА-Ф2-Ф162 сонли “Кўп атомли заррачаларнинг қаттиқ жисм юзаси билан ўзаро таъсири” (2012–2016); №А3-ФА-Ф168 сонли “Гиёҳвандлик ва гиёҳвандликка қарши курашиш бўйича комплекс чора-тадбирлар бўйича Республика дастурига мувофиқ “Дори намуналарининг ишлаб чиқариш ҳудуди ва ягона массага тегишлилигини аниқлашнинг сирт-ионлаш усулларини ишлаб чиқиш” (2012-2014-йиллар) 2011-2015 йиллар учун одам савдоси. 8-банд: “Дори воситалари намуналарининг ишлаб чиқариш ҳудудини ва ягона массага тегишлилигини аниқлаш имконини берувчи усуллар мажмуасини ҳуқуқни муҳофаза қилиш органлари амалиётига жорий этиш”; ИЗ-ФА-Ф013-сон “Гиёҳвандликка қарши курашиш бўйича комплекс чора-тадбирлар бўйича Республика дастурига мувофиқ “Чекиш аралашмалари ва бошқа суд-тиббиёт материаллари таркибидаги синтетик каннабиноидларни юқори сезувчанлик билан экспресс-аниқлаш учун термал десорбцион сирт-ионлаш технологиясини ишлаб чиқиш” (2016-2017) 2016-2020 йиллар учун суиистеъмол ва ноқонуний савдо. 2-илова, н: ИИ-13 Ўзбекистон Республикаси Ички ишлар вазирлиги ГЭҚЦ МВД РУз лабораторияси билан ҳамкорликда; №ФА- Атех -2018-17.

Тадқиқотнинг мақсади тоза вольфрам ва молибден сиртларида, шунингдек, бу ўта юқори ҳароратга чидамли металлларнинг оксидланган

сиртларида адсорбцияланган атомлар (икки ва кўп атомли заррачалар) сиртий ионланишининг ностационар жараёнларини оқим ва кучланиш модуляцияси шароитларида тадқиқ қилиш ва икки атомли (кўп атомли) заррачаларнинг диссоциатив сиртий ионланишини назарий кўриб чиқишдан иборатдир.

Тадқиқотнинг вазифалари:

оқим ва кучланиш модуляцияси шароитида азот асосли органик молекулаларининг (морфин, кодеин, тебаин ва кокаин) диссоциатив сирт ионланишининг стационар бўлмаган жараёнларини кўриб чиқиш;

кучланиш ва оқим модуляцияси усуллари ишлаб чиқиш, юқори вакуумли масса спектрометрик қурилмаларни такомиллаштириш;

амалий тажрибалар асосида оксидланган вольфрам ва молибден сиртида кўп атомли молекулаларнинг диссоцияланиш гетероген реакциясиялари кинетик характеристикаларини аниқлаш имкониятини кўрсатиш;

сиртий ионлашининг асосий характеристикаларни аниқлаш: таркибида азот бўлган кўп атомли органик молекулалари (морфин, кодеин, тебаин ва кокаин) нинг диссоциатив сиртий ионлашишида ионлашаётган радикаллар учун сиртий ионлашиш коэффициентини β ва даражасини α ларни аниқлаш;

кўп атомли молекулалар (морфин, кодеин, тебаин ва кокаин) сиртий ионлашиши жараёнларида самарали ионлашувчи радикаллар учун термодесорбциясининг ион ҳолатдаги термодесорбция тезлигини доимийси K^+ ва термодесорбциянинг фаолланиш энергиясини E^+ , ҳамда радикаллар учун энтропия кўпайтувчилари S ни аниқлаш;

кучланишни модуляциялаш усулидан фойдаланиб, самарали ионлашувчи радикаллар учун термодесорбциясининг нейтрал ҳолатдаги термодесорбция тезлигини доимийси K^0 ва термодесорбциянинг фаолланиш энергиясини K^0 , ҳамда радикаллар учун энтропия кўпайтувчилари D ни аниқлаш;

кучланиш ва оқим модуляцияси усулларида фойдаланиб, бир хил тажриба шароитларида кўп атомли молекулалар (морфин, кодеин, тебаин ва кокаин) нинг қаттиқ жисм сиртида гетероген бўлиниш реакциялари кинетик характеристикаларини аниқлаш;

молекулаларнинг диссоциатив сиртий ионлашиши шароитида самарали ионлашувчи радикалларнинг ионланиш потенциалларини баҳолаш.

Тадқиқот объектини ишқорий-галоидли тузлар, гиёҳванд моддалар: морфин, кодеин, тебаин, кокаин, шунингдек оксидланган вольфрам ва молибден сиртлари ташкил этади.

Тадқиқот предмети бўлиб стационар ва стационар бўлмаган шароитларда молекулаларнинг диссоциатив сирт ионланиши ҳисобланади.

Тадқиқот усуллари: сирт ионлашиши масс-спектрометрияси, электронлар билан ионланишли масс-спектрометрияси, термоэмиссия, сиртни ионлашнинг стационар бўлмаган усуллари. Активация энергиясини аниқлашда Аррениус эгри чизиклари усулидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

кўп атомли заррачаларнинг диссоциатив сирт ионланишида кўлланиладиган кучланиш ва оқимларни модуляция қилиш усули назарий жиҳатдан кўриб чиқилди. Кучланишни бошқариш усули атом зарраларининг ва сиртга тушаётган молекулаларнинг бўлиниш реакциялари маҳсулотлари термодесорбцияси кинетик характеристикалари тўғрисида маълумот бериши, сиртга тушаётган заррачалар оқимини бошқариш усули эса маълум шароитларда реакция кинетикаси ҳақида маълумот бериши назарий ва амалий жиҳатдан аниқланди;

биринчи марта молекулаларнинг диссоцияланишнинг гетероген реакциясининг характеристик вақти ва фаолланиш энергиясини бевосита аниқлаш усули таклиф қилинди, бу бир хил тажриба шароитларида икки атомли ва кўп атомли молекулаларнинг сирт ионланишини кучланиш ва оқим модуляцияси усуллари билан ўрганишга асосланган;

биринчи марта вольфрам ва молибденнинг тоза ва оксидланган юзаларида ишқорий-галоидли тузлар молекулалари ва турли синфдаги органик бирикмалар кўп атомли молекулаларининг гетероген бўлиниш реакциялари кинетик характеристикалари амалий равишда аниқланди;

ишқорий-галоидли тузларининг икки атомли молекулалари ҳолатида ушбу молекулаларнинг металл юзасида гетероген фаоллашув энергиясининг мутлақ қийматлари мос келадиган уларнинг фазодаги бўлиниш энергияси қийматларига яқин эканлиги аниқланди;

металл юзасида кутбли молекулаларнинг адсорбцияси модели таклиф қилинди, унга кўра молекула ва унинг кўзгу тасвири ўртасидаги Кулон ўзаро таъсир кучлари ҳал қилувчи аҳамиятга эга эканлиги топилди;

биринчи марта морфин, кодеин, тебаин ва кокаин каби кўп атомли молекулаларининг диссоциатив сиртий ионлашиши стационар ва стационар бўлмаган шароитларда бир хил тажриба шароитларида сиртий ионлашишнинг стационар бўлмаган усуллари билан ўрганилди;

биринчи марта морфин, кодеин, тебаин ва кокаин каби кўп атомли молекулаларнинг жараёнида $(C - C)_\beta$ ва $(C - H)_\beta$ боғларнинг узилиши билан содир бўладиган гетероген бўлиниш реакциялари кинетик характеристикалари аниқланди;

Шоттки нисбатидан фойдаланиб, турли синфдаги органик бирикмалар молекулаларининг диссоциацияси жараёнида $C_9H_7N^+CH_3$ (m/z 144 билан) ва $C_{11}H_{12}ON^+$ (m/z 174 билан) каби радикалларнинг ионланиш потенциаллари баҳоланди;

Френкель тенгламасидан фойдаланиб, баъзи органик бирикмалар морфин, кодеин, тебаин ва кокаин молекулаларининг сублимация ҳароратлари аниқланди.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

модель икки атомли ишқорий-галоидли тузлар молекулаларининг диссоциатив сирт ионланишининг изотермик ностационар жараёнлари кўриб чиқилади. Усулларнинг ҳар бири билан аниқланган катталикларнинг маъноси ойдинлаштирилди;

молекулаларнинг гетероген бўлиниш реакциялари кинетик характеристикаларини аниқлаш усули таклиф қилинди;

бир хил тажриба шароитларида адсорбент сирти бир жинслилигини назорат қилиш имкони бўлган такомиллаштирилган заррачалар оқими ва эмиттер сиртидаги кучланишни бошқариш методларидан фойдаланиш мумкин бўлган ўта юқори вакуумли масс-спектрометрик қурилма яратилди.

Тажриба жараёнида заррачаларнинг яшаш вақтларини тўғридан-тўғри аниқлаш имконини берувчи частота ва импульс чуқурлигини ўзгартириб туриш имкониятига эга заррачалар оқимини бошқариш усули ишлаб чиқилди.

Заррачалар оқими ва сиртдаги кучланишни модуляция қилиш усуллари оид бевосита тажриба жараёнларида сиртни назорат қилиш имконини берувчи кузатиш усуллари таклиф қилинди.

Молибден сиртида ишқорий-галоидли тузлар молекулаларининг ҳозиргача номаълум бўлган гетероген бўлиниш реакцияларининг тезлик доимийлари ва фаолаштириш энергиялари аниқланди, уларнинг молекуланинг физик-кимёвий хоссаларига ва адсорбентнинг термоэмиссион хоссаларига боғлиқ эмаслиги аниқланди.

Таркибида азот бўлган кўп атомли молекулаларнинг сиртдаги гетероген бўлиниш реакциялари кинетик характеристикалари нафақат гетероген катализ учун, балки амалий масалалар, масалан гиёҳванд моддалар, пестицидлар ва турли муҳитлардаги бошқа доривор препаратлар, шунингдек фойдаланувчилар бионамуналаридаги таъқиқланган моддаларни ҳам юқори сезгирликда аниқлаш имконини берувчи сиртий ионлашиш ҳодисаси асосида ишлайдиган қурилмаларни ишлаб чиқишда ҳам самара беради.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги сиртий ионлашиш масса-спектрометрия, электронлар таъсирида ионлаштиришли масс-спектрометрия усуллари кўллаш, тажрибалар шартлари ва статистик маълумотларини батафсил ва тўлиқ таҳлил қилиш, юқори аниқликдаги замонавий ўлчов асбобларини кўллаш билан асосланади; олинган амалий натижалар мумкин бўлган хатоларни ҳисобга олган ҳолда статистик усуллар ёрдамида қайта ишланди; олинган амалий натижалар ва хулосалар юқори вакуумли муҳитда органик бирикмаларнинг ионланиш механизмларини ўрганишга бағишланган замонавий тадқиқотлар маълумотларига мос келади.

Тадқиқотнинг натижаларининг амалий ва илмий аҳамияти: Ушбу ишнинг илмий аҳамияти шундан иборатки, олинган натижалар: ион ёки нейтрал ҳолатдаги заррачалар термодесорбцияси ўртача яшаш вақти (тезлик доимийлари), уларга мос фаоллашув энергиялари ва экспонента олди кўпайтувчилари, сиртий ионлашишнинг асосий характеристикалари, шунингдек сиртда молекулаларнинг гетероген бўлиниш реакцияси тезликлари доимийлари, сублимация ҳароратлари, ионланиш потенциаллари, уларнинг атом ва молекулалар физик-кимёвий хусусиятларига боғлиқлиги, адсорбентларнинг адсорбцион ва термоэмиссия хусусиятлари нафақат. ионлар ҳосил бўлиши механизмларини, гетероген катализни чуқурроқ тушуниш учун

фундаментал бўлган атом ва молекуляр заррачаларнинг қаттиқ жисм сирти ўзаро таъсири назариясини ривожлантириш, балки сиртий ионлашиш ҳодисаси асосида ишлайдиган детекторларни такомиллаштириш, шунингдек, ТЭС (термоион энергия ўзгартиргичлари) ни яратиш учун муҳим аҳамиятга эга.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Оксидланган вольфрам ва молибден сиртида имипрамин, лидокаин, морфин ва бошқа доривор ва гиёҳванд моддалар кўп атомли молекулаларининг диссоциатив сирт ионланишини масса-спектрометрик тадқиқотлар натижаларига кўра:

диссертация ишида тайёрланган ва фойдаланилган термоэмиттерларнинг чиқиш ишини аниқлаш, уларни оксидлаш ва ионлашувчи заррачаларнинг ионлашиш потенциалларини аниқлаш бўйича олинган натижалардан Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий университетида профессор Бурибоев И. раҳбарлигида 2007-2011 йилларда амалга оширилган “Ион легираш усулида олинган қийин эрувчи металллар асосидаги қотишмаларнинг электрон структуралари шаклланиши механизмини тадқиқ қилиш” мавзуидаги ОТ-Ф2-063 сонли Давлат грантини амалга оширишда фойдаланилди (Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий университети 2022 йил 22 декабрь санасидаги № 04/11-8369 рақамли далолатномаси). Натижада тадқиқ қилинаётган қотишмаларни олиш ва уларнинг термоэмиссион хусусиятларини яхшироқ ўрганишга, экспериментал курилмаларни такомиллаштиришга ва тадқиқ қилинаётган материалларнинг оксидлаш жараёнларини яхшилашга эришилди;

диссертация ишида металл ва уларнинг оксидланган сиртларида олинган термодесорбция кинетик характеристикаларидан Ион-плазма ва лазер технологиялари институтида Раджабов А.Ш. раҳбарлигида 2017-2018 йилларда амалга оширилган “Органик бирикмаларнинг кўп атомли молекулаларининг ҳаво атмосферасида сиртий ионлашиши термодесорбция кинетикасини аниқлаш” мавзуидаги МУ-Ф3-201710271025268 сонли Давлат грантида фойдаланилди (Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академиясининг 2023 йил 6 март санасидаги № 2/1255-453 рақамли далолатномаси). Олинган натижалар “Органик бирикмалар сиртий-ионлашиш масс-спектрометрияси” методини ишлаб чиқиш имконини берди;

диссертация ишида металл ва уларнинг оксидланган сиртларида олинган термодесорбция кинетик характеристикаларидан Ислон Каримов номидаги Тошкент давлат техника университетида Давлат илмий-техника дастури доирасида А.А. Абдувойитов раҳбарлигида 2015-2020 йилларда амалга оширилган “Турли табиатли монокристалл материалларнинг таркибини ва сиртидаги киришма атомларнинг жойлашув ўрнини аниқлаш ” мавзуидаги YOF2-02 сонли ва “Ўта сезгир фотоэлементлар, жумладан куёш элементларини тайёрлашда қўлланиладиган материалларни таркибини ва физик хусусиятларини электрон спектроскопия усулларида ўрганиш” мавзуидаги YOF2-6 сонли Давлат грантларида фойдаланилди (Ислон Каримов номидаги Тошкент Давлат Техника университети 2021 йил 29 декабрь санасидаги № 01/9-14-4259 рақамли маълумотномаси). Олинган илмий

натижалардан фойдаланиш экспериментал қурилмаларни такомиллаштириш ва тадқиқ қилинаётган материалларнинг оксидлаш жараёнларини яхшилаш имконини берди.

Тадқиқотнинг апробацияси. Диссертация иши натижалари 21 та халқаро ва республика анжуманларида маъруза ва муҳокама қилинган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация ишининг мавзуси бўйича олинган натижалар асосида 33 та илмий ишлар нашр қилинган, жумладан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссияси томонидан докторлик диссертацияларининг асосий илмий натижаларини чоп этиш учун тавсия этилган республика ва халқаро журналларда 12 та илмий мақола, 21 та маърузалар халқаро ва республика конференция тўпламларида чоп этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация кириш, бешта боб, хулоса ва фойдаланилган адабиётлар рўйхати, 67 расм ва 19 жадвалдан иборат. Диссертация ҳажми 184 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш диссертация мавзусининг долзарблиги ва заруриятини асослайди, тадқиқотнинг мақсади ва вазифаларини белгилайди, тадқиқот объекти, предмети ва усулларини белгилайди, олинган натижаларнинг илмий янгилиги, илмий ва амалий аҳамиятини белгилайди, тадқиқотнинг ишончлилигини асослайди ҳамда натижалар, натижаларни амалга ошириш, ишнинг апробацияси ва диссертация тузилиши ҳақида қисқача маълумот беради.

Диссертация ишининг **“Икки атомли молекулалар атомлари ва органик бирикмалар молекулалари сирт ионлашишининг асосий эмиссион муносабатлари”** деб аталган биринчи бобда адабиётлар таҳлили асосида сиртий ионлашишнинг стационар усуллари заррача ва гетероген бўлиниш реакциялари амалга ошадиган сиртга тегишли бўлган сифатий ва микдорий тхарактеристикаларни, масалан сиртнинг чиқиш иши ва заррачаларнинг ионлашиш потенциалларини аниқлаш имконини бериши кўрсатиб берилган. Ҳозирги вақтда органик бирикмалар кўп атомли молекулаларининг: доривор воситалар, пестицидлар ва гиёҳванд моддаларнинг физик-химиявий хусусиятларини аниқлаш бўйича кўплаб ишлар олиб борилмоқда. Атом ёки кўп атомли заррачаларнинг қаттиқ жисм билан ўзаро таъсирининг энг муҳим тавсифлари заррачаларнинг термодесорбцияси ва қаттиқ жисм сиртида содир бўладиган бўлиниш гетероген реакциялари кинетик тавсифлари ҳисобланади. Уларга зарядланган ва нейтрал ҳолатдаги заррачаларнинг термодесорбциясига нисбатан термодесорбция тезликлари доимийлари, термодесорбция фаоллашиш энергиялари, сиртда содир бўладиган гетероген буўлиниш реакцияларининг характеристик вақтлари ва фаооллашиш энергиялари, ҳамда уларга мос узлуксизлик тенгламаларидаги экспоненциал кўпайтувчилар киради. Стационар шароитларда ўзаро таъсирнинг булар каби энг муҳим кинетик тавсифларини олиш мумкин эмас. Улар сирт ионланишининг стационар бўлмаган шароитларида олиниши мумкин. Бу каби тадқиқотларда ностационар шароитларни қуйидагича ҳосил қилиш мумкин: адсорбат-адсорбент тизими бирор-бир тарзда мувозанат ҳолатидан чиқарилади ва унинг янги мувозанат ҳолатига ўтиш жараёни ўрганилади. Маълумки, ўтиш жараёни тўлалигича кинетик характеристикалар орқали аниқланади, бу эса ўз навбатида гетероген жараёнларнинг кинетикаси ҳақида ноёб маълумот олиш имконини беради. Агар ион ҳосил бўлиш жараёни юқоридаги босқичларни ўз ичига олса, у ҳолда маълум шароитларда стационар бўлмаган жараёнларни ўрганишдан фойдаланиб, ион ҳосил бўлишига ва термодесорбцияга олиб келадиган алоҳида босқичларни ажратиш кўрсатиш мумкин. Юқоридаги адабиётлар шарҳидан кўриниб турибдики, ушбу соҳадаги баъзи ютуқларга қарамай, сирт ионлашуви жараёнида адсорбция, десорбция, ион ҳосил бўлиш механизмларини тушуниш ва шунингдек, биологик намуналарда ман килинган моддаларнинг қолдиқ из микдорларини аниқлаш ва таҳлил қилиш

учун ионизацион усуллари ишлаб чиқиш ва такомиллаштириш учун сиртдаги термодесорбция ва гетероген бўлиниш реакциялари кинетик характеристикаларини аниқлаш масалалари долзарблигича қолмоқда. Ушбу мавзудаги илмий тадқиқотлар ҳолати ва келтирилган адабиётлар таҳлилидан келиб чиққан ҳолда ушбу диссертация иши доирасида ечилиши керак бўлган қуйидаги долзарб масалалар аниқланди:

1. Заррачалар оқими ва кучланишни бошқариш усуллари шароитларда таркибида азот бўлган гиёҳванд моддаларнинг диссоциатив сиртий ионлашиши ностационар қараб чиқилмаган;

2. Таркибида азот бўлган гиёҳванд моддаларнинг: морфин, кодеин, тебаин и кокаинларнинг адсорбциялари жараёнларида ҳосил бўладиган радикалларнинг сиртий ионлашиш коэффициенти β ва даражаси α аниқланмаган;

3. Кўп атомли молекулалар: морфин, кодеин, тебаин и кокаинларнинг адсорбциялари жараёнларида ҳосил бўладиган $C_9H_7N^+CH_3$ (m/z 144) ва $C_{11}H_{12}ON^+$ (m/z 174) термодесорбция кинетик характеристикалари: термодесорбциясининг ион ҳолатдаги термодесорбция тезлиги доимийси K^+ ва термодесорбциянинг фаолланиш энергияси E^+ , ҳамда радикаллар учун энтропия кўпайтувчилари S тадқиқ қилинмаган;

4. оксидланган вольфрам ва молибден сиртида кўп атомли гиёҳванд моддалар молекулаларининг сиртдаги гетероген бўлиниш реакциялари кинетик характеристикалари тадқиқ қилинмаган;

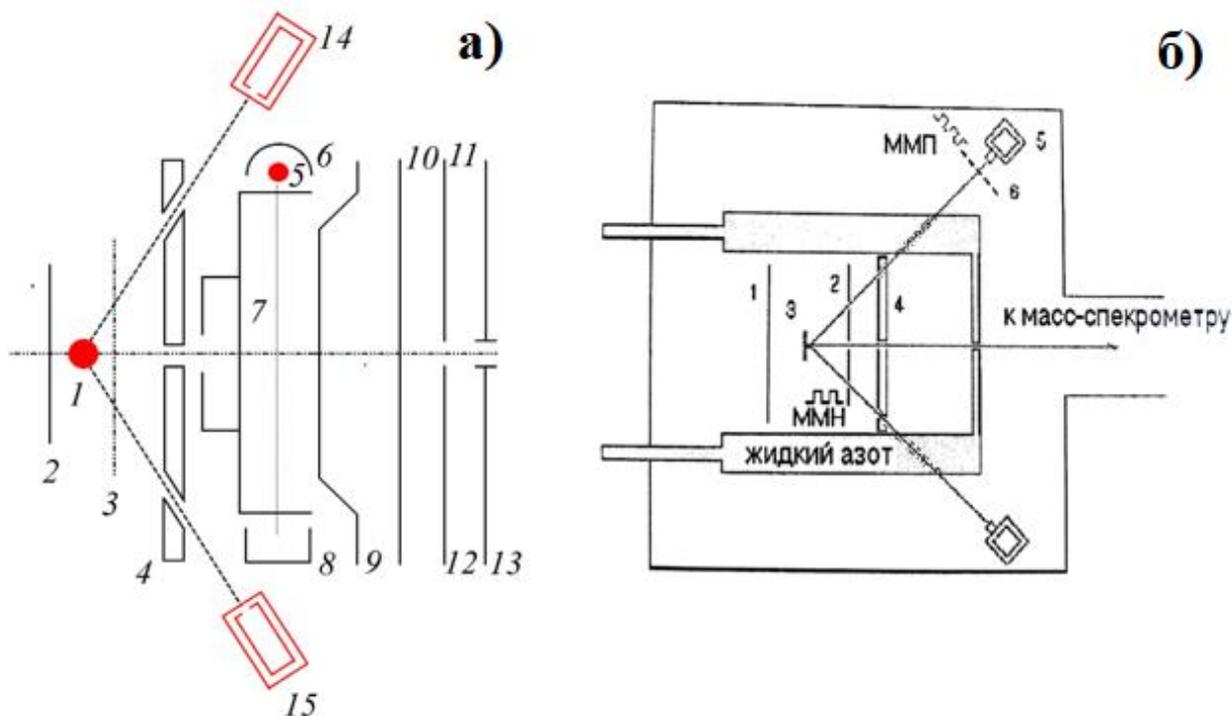
5. Сиртдаги бўлиниш реакциялари тезликлари доимийлари K_i^d ёки реакциянинг характеристик вақти $\tau_i^d = \frac{1}{K_i^d}$, реакциянинг активация энергияси E^d ва экспонента олди кўпайтувчилари G^* аниқланмаган.

6. Самарали ионлашувчи радикалларнинг ионланиш потенциаллари аниқланмаган.

Ушбу ҳал қилинмаган муаммолар асосида диссертацион ишнинг асосий мақсад ва вазифалари шакллантирилди.

Диссертация ишининг "**Амалий қурилма ва тадқиқот усуллари**" деб аталган иккинчи бобида тажрибаларни амалга ошириш имконини берувчи масс-спектрометриқ қурилмалар ва ўлчаш методикалари баёни келтирилган: масса спектрометриқ созлашлари ва усуллари тасвирланган: сирт ионланишининг турғун шароитида органик ва ноорганик кимёда, ва стационар сиртий ионлашиш ҳодисаларини ўрганишда тадқиқот ва аналитик ишлар учун қўлланиладиган МХ - 1320 масс-спектрометри, τ - спектрометрларнинг умумий кўриниши ва масс-спектрометриқ қурилма вакуум қисмларининг схемалари келтирилган. Тажриба қурилмалари турғун ва турғун бўлмаган шароитларда сирт ионланишини ўрганишда қўлланиладиган бундай қурилмаларга қўйиладиган барча талабларга жавоб беради. Ионлар манбаи ва қўлланилган "қора камера" схемаси 1а- ва 1с-расмларда кўрсатилган. Шунингдек, сиртни ионлашнинг стационар бўлмаган: кучланиш модуляцияси ва оқим модуляцияси усуллари таъминлашга имкон берган қурилмалар

схемалари келтирилган. Тажрибанинг ишончли натижалари ишончилигини таъминлаш учун вақт билан бошқариладиган кучланиш модуляцияси усули ва сиртнинг эмиссия хусусиятларининг контрастини аниқлаш усули қўлланилган бўлиб, уларнинг тавсифи ва усуллари ушбу бобда келтирилган. Термодесорбция кинетик характеристикаларини ва кўп атомли заррачаларнинг сиртдаги диссоциациясининг гетероген реакциясини ўрганиш учун термоэмиттерларини тайёрлаш тартиби батафсил тавсифланган.

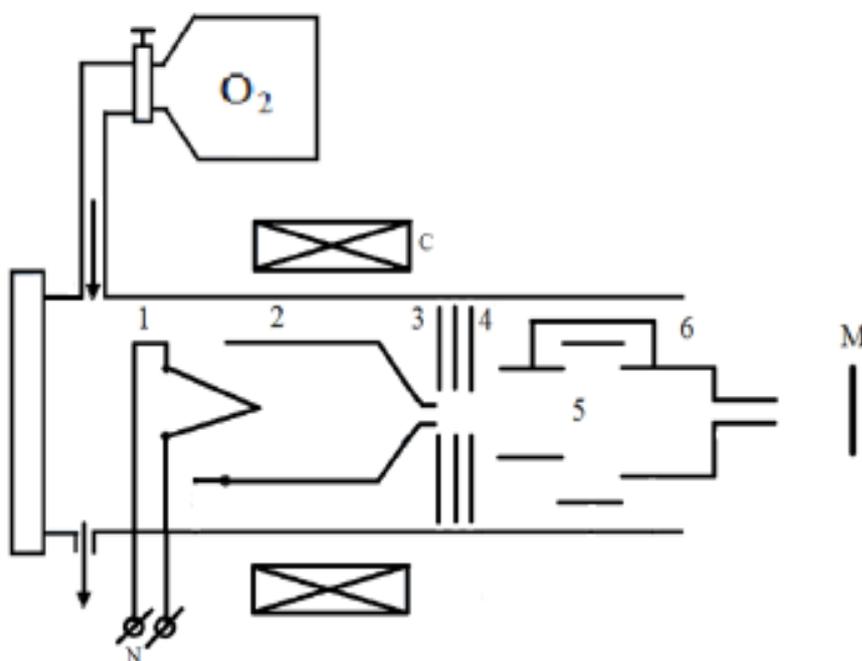


1-расм. а) Ионлар манбаи ионов: 1-ионлар эмиттери; 2,3-модуляцияловчи электродлар; 4- фокусловчи электродлар; 5- Электрон пушка катода; 6-қайтаргич; 7-ионизацион камера; 8- Фарадей цилиндри; 9-тортиб олувчи электрод; 10-13- электрон-оптик система электродлари; 14-15- Кнудсен ячейкалари; б) «Қора камера»: 1- 2-модуляцияловчи электродлар; 4- фокусловчи электродлар; 3- ионлар эмиттери; 5- Кнудсен ячейкаси; 6- беркитувчи пластинка.

Ишқорий-галоидли тузларнинг диссоциатив сиртий ионлашишини тадқиқ қилишда термоэмиттерлар сифатида вольфрам и молибдендан, органик бирикмаларнинг ионлашиши жараёнларини тадқиқ қилишда эса уларнинг оксидларидан фойдаланилди. Бундай турдаги термоэмиттерларни танланишига сабаб шуки, вакуумда стационар шароитларда сиртий ионлашишни тадқиқ қилишда вольфрам ва унинг оксидларидан фойдаланилган, ҳаво атмосферасида физиологик фаол органик бирикмаларнинг қолдиқ из миқдорларини аниқлаб берувчи ва идентификация қилувчи детекторларда асосан молибден, унинг қотишмалари ва уларнинг оксидларидан фойдаланилади. Бундан ташқари биз тавсия қиладиган моделни асослаш учун турли сиртларда олинган натижаларни солиштириб таҳлил қилишимиз керак эди.

Ушбу бобда ишқорий-галоидли тузлар ва органик бирикмаларнинг сиртий ионлашиши жараёнларини тадқиқ қилиш учун металл ва оксидланган W ва Mo термоэмиттерларини тайёрлаш, ҳамда W ва Mo ларни оксидлаш режимлари келтирилган.

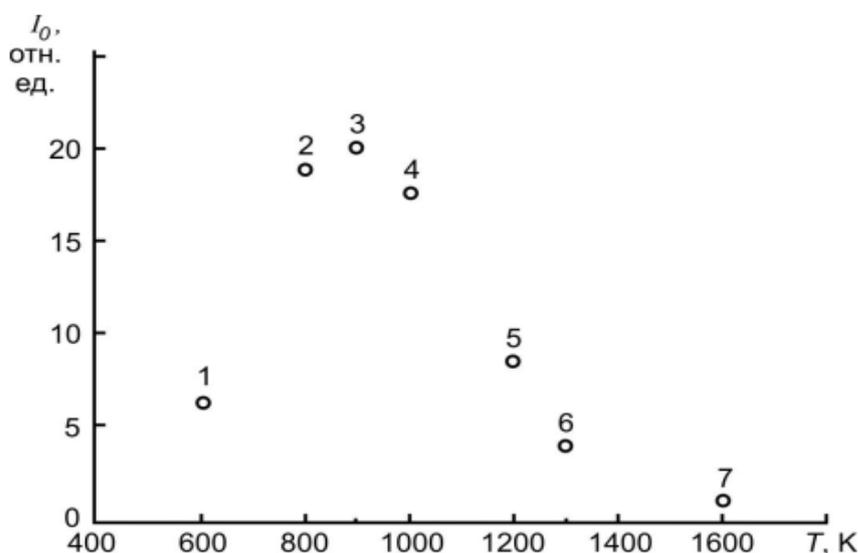
Оксидлаш юқори вакуумли қурилмада икки хил усул билан амалга оширилди: термик ва $E_0 \leq 5$ кэВ энергияли O_2^+ ионлари билан бомбардимон қилиш орқали оксидлаш. Газ ионлари пушкаси O_2 кислород манбаи, катод, анод, диафрагма ва фокуслаш тизимидан иборат (2-расм). Термик оксидлаш режимида $P_{O_2} \approx 5 \cdot 10^{-3}$ Па босимли кислород $T=950$ К ҳароратгача қиздирилган нишон (молибден) сиртига бевосита келиб тушади. Ҳосил бўладиган плёнка қатлами оксидланиш вақтига боғлиқ. 25-30 А қалинликдан бошлаб бир жинсли оксидланиш кузатилади.



2-расм. Газ ионлар замбараги: 1 – қиздирувчи ип; 2 - анод; 3 – диафрагма тизими; 4 - 6 – ионларни йиғувчи тизим.

Ион бомбардировка қилиш жараёнида Mo O_3 плёнкалари кислород ионлари O_2 ни $E_0 \approx 50 - 70$ эВ энергияли электронлар орқали ионлаштириш йўли билан олинди. Катоддан чиқаётган ва «катод-анод» орасидаги майдон орқали тезлаштирилган электронлар магнит майдони таъсирида спиралсимон халқа траектория бўйича ҳаракатланади ва кислород атомларини ионлаштиради. Бу ҳосил бўлган ионлар тезлаштирилади, фокусланади ва намуна марказига келиб тушади. Электронларнинг энергиялари ~ 50 эВ, бўлганлиги сабабли O_2 нинг кўп қаррали ионлари ҳосил бўлиш эҳтимоли кам. Намунга келиб тушаётган ионлар дастаси диаметрини ~ 3 дан ~ 10 мм гача, ток зичликларини эса плотность тока O_2^+ от $5 \cdot 10^{-7}$ дан 10^{-3} А \cdot см $^{-2}$ гача ораликда ўзгартириш имконияти мавжуд. Бир жинсли плёнка қалинлигини 15 – 20 Å дан 90 – 100 Å гача ораликда ўзгартириш мумкин. Оксиднинг 90 А гача

қалинлигида фото- ва термоэлектрон чиқиш ишлари мос равишда 6.8 ва 6.4 эВ ни ташкил қилди. MoO_3 наноплёнкаларини олиш учун зарур бўлган оптимал режимлари (кислорода босими, температураси ва қиздириш вақти) ни танлаш учун қуйидаги тадқиқотлар ўтказилди. Дастлаб тоза $\text{Mo} (111) P_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-3}$ Па кислород муҳитида 30 минут мобайнида турли температураларда оксидланди (3-расм). Mo ни ҳар бир оксидлаш циклидан олдин при $T=1800$ К температурада 1 соат мобайнида қиздириб тозаланди. 3-расмдан кўриниб турибдики, Mo нинг максимал оксидланиши $T \approx 700-1000$ К температура интервалига тўғри келар экан. $T \approx 1100-1200$ К температура интервалида молибден қисман, $T \geq 1300$ К температура интервалида эса амалда оксидланмас экан. Бизнинг кейинги кузатишларимиз шуни кўрсатдики, $T \approx 500-800$ К температура интервалида электронларнинг оже –спектрларида MoO_x ($x \approx 1-4$) оксидлар учун характерли чўққилар, $T \approx 750-800$ К температура интервалларида асосан MoO_4 , $T 850-900$ К да MoO_3 чўққилар ва $T \approx 1000-1100$ К да MoO_2 чўққилари намоён бўлар экан.



3-расм. $P_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-3}$ Па кислород атмосферасида қиздириш жараёнида Mo сирти намуналарида кислород концентрацияларининг ўзгариши.

1-жадвалда термик оксидлаш ва ионлар ёрдамида бомбардион қилиш шароитларида олинган MoO_3 оксид қатламларининг фото- ва термоэлектрон чиқиш ишлари катталиклари ($e\Phi$ ва $e\varphi$) келтирилган. Худди шундай тарзда W сиртида WO_3 оксидлари олинди. Бу тажрибаларда эмиттер температураси $T \approx 1000$ К да ушлаб турилди..

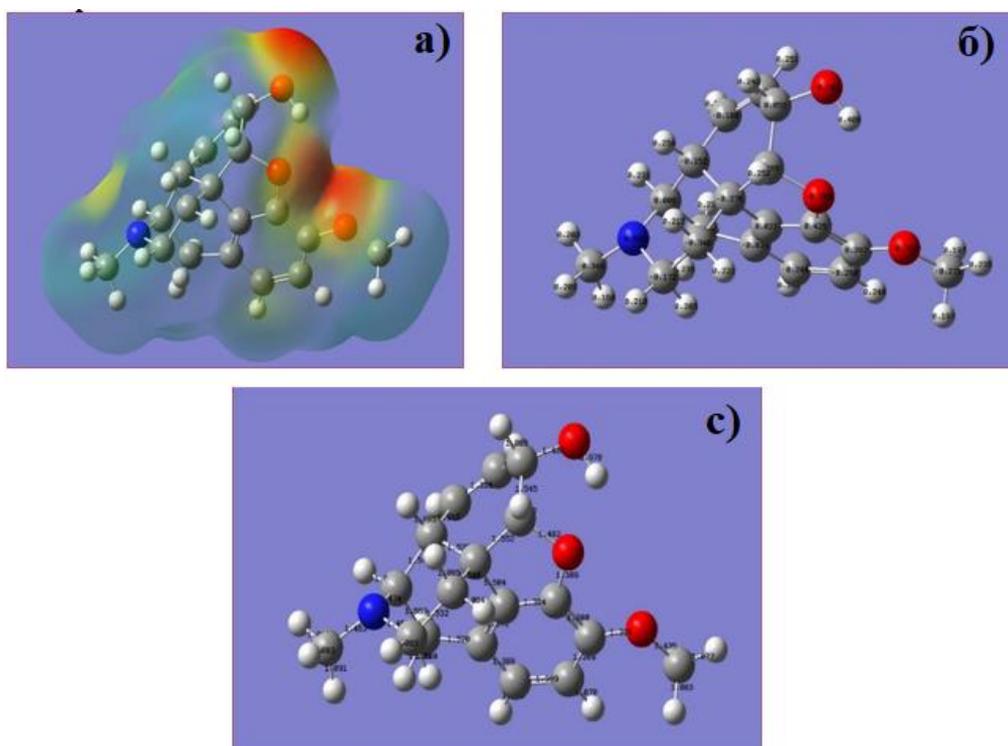
1-жадвал

$d = 90 \text{ \AA}$ қалинликдаги MoO_3 плёнкалари учун $e\Phi$ ва $e\varphi$ ларнинг қийматлари.

	Термик оксидлаш	Ион имплантация
$e\Phi$, эВ	7,8	8,1
$e\varphi$, эВ	6,2	6,4

Ўлчашлар вақтида ишчи камерадаги вакуум фаол газларнинг парциал босимлари $P < 10^{-8}$ Па бўлганда 10^{-6} Па дан юқори бўлмади. Боб охирида асосий хулосалар келтирилган.

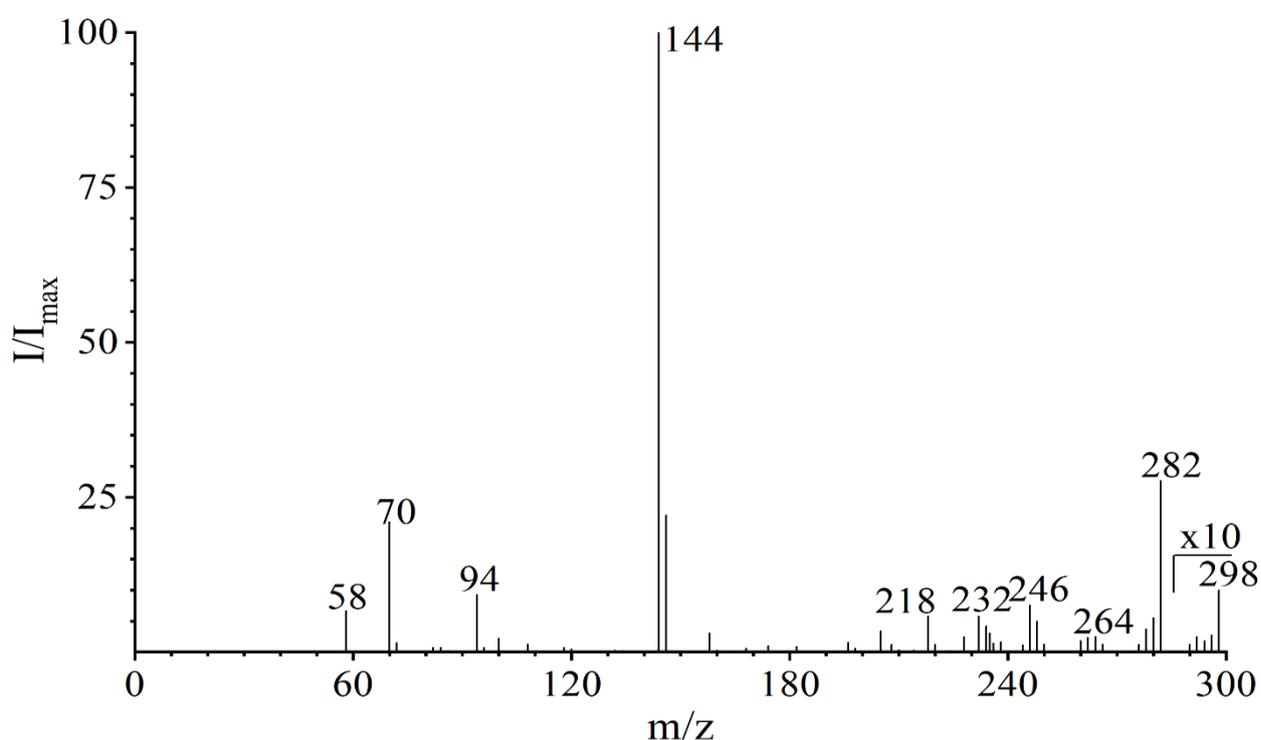
Диссертация ишининг "Атом ва кўп атомли зарралар десорбциясининг кинетик хусусиятларини кучланиш модуляцияси билан текшириш" деб аталган учинчи бобида сирт ионланишининг стационар шароитида оксидланган вольфрам сиртида кўп атомли ацетилхолин молекулаларининг сирт ионланишини ўрганишнинг амалий натижалари келтирилган. Бу органик бирикмаларнинг ион ҳосил бўлиш қоидалари бўйича кўп атомли заррачаларнинг диссоциатив сирт ионланишини амалий тасдиқлаш учун амалга оширилди. Олинган натижалар шуни кўрсатдики, сирт ионизацияси масса спектрометрияси юқори сезувчанлик ва танловчанликка эга бўлган турли хил аралашмалардаги ацетилхолиннинг қолдиқ из миқдорини аниқлаш ва сифат жиҳатидан таҳлил қилиш имконини беради. Миқдорий таҳлил ҳар доим калибрлашни талаб қилади. Ушбу бобда кучланишни бошқариш усулининг кўп атомли заррачаларнинг вольфрам ва молибден сиртларида диссоциатив сирт ионланишига татбиқ этилиши кўриб чиқилди. Кўп атомли заррачаларнинг диссоциатив сиртий ионлашиши жараёнларида кучланишни боқариш методида заррачалар сиртий концентрациясининг узлуксизлик тенгламаси ечилди. Морфин, кодеин, тебаин ва бошқа кўп атомли заррачалар молекулаларининг диссоциатив сирт ионланишининг тажриба натижалари келтирилган. Кодеиннинг структура формуласи 4-расмда келтирилган.



4-расм. Кодеиннинг структура формуласи: а) структура; б) зарядлари; с) боғлар узунликлари.

Молекулаларнинг квант-кимёвий ҳисоблашлари Gaussian 09W программа пакетидаги Ground state, DFT, Undistracted ва B3LYP методлар асосидаги 6-31g (d, p) базис ўрнатмаси бўйича олиб борилди. Ёрдамчи дастурлар сифатида Avogadro1.2.0, Gauss View 6.0.16 ва Hyper Chemical программа пакетларидан фойдаланилди.

Биз кўп атомли заррачаларнинг стационар бўлмаган шароитда оксидланган вольфрам ва молибден сиртларида ўзаро таъсирининг кинетик хусусиятларини аниқлаш мақсадида, яъни термодесорбция кинетик хусусиятларини аниқлаш учун кучланиш модуляцияси усули билан морфин кодеин, тебаин ва кокаин молекулалари устида тажрибалар ўтказдик. Кодеин молекулаларининг сиртий ионлашиши жараёнида олинган масс-спектр 5-расмда келтирилган.

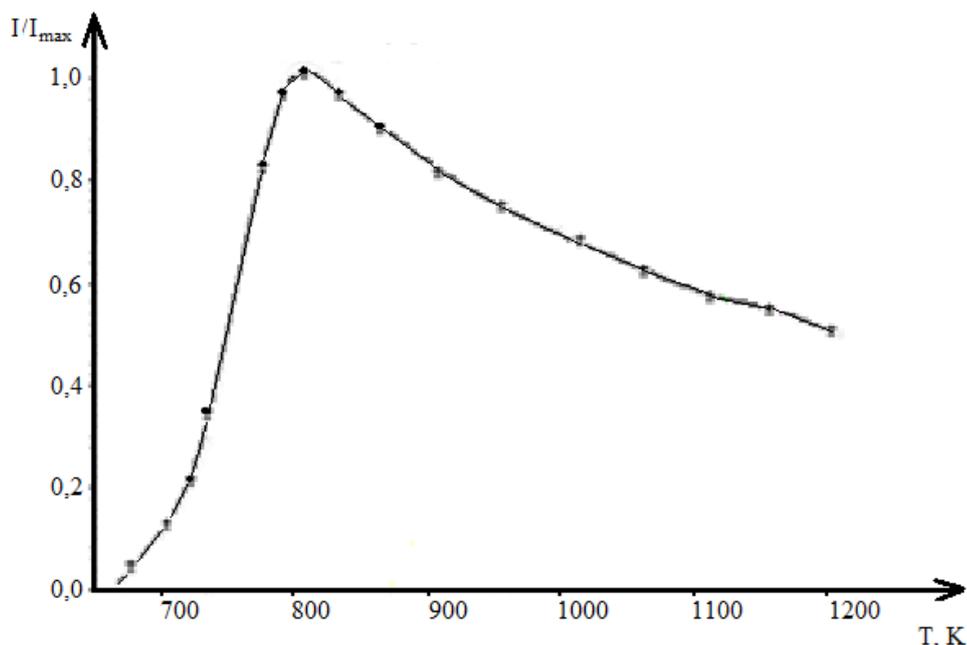


5-расм. Кодеин молекуласининг оксидланган вольфрам сиртидаги жараёнида олинган масс-спектр ($T_s = 1000$ K).

Шундан сўнг масс-спектрлар таҳлил қилинди, яъни тадқиқ қилинаётган молекулаларнинг сиртдаги гетероген бўлиниш реакциялари маҳсулотларининг самарали ионлашиши аниқлангандан сўнг биз ўлчашларнинг температура диапазодини аниқлаш учун тадқиқ қилинаётган молекулалар токларининг температурага боғлиқлигини ўргандик. Олинган боғланишлар 6-расмда келтирилган.

Ўзаро таъсирнинг кинетик характеристикаларини ўлчашга киришдик. 7-расмда кучланиш модуляцияси усули билан олинган ионлар тоқининг вақтга боғлиқлиги $\ln \Delta i_i(t) = f(t)$ келтирилган. Кўриниб турибдики, тажрибаларнинг барча ҳароратида олинган натижалар тўғри чиқиқлар $\ln \Delta i_i(t) = f(t)$ билан яхши яқинлаштирилган ва морфин, кодеин, тебаин ва

кўп атомли молекулаларнинг адсорбцияси жараёнида диссоциатив сирт ионлашиш жараёнларида оксидланган вольфрам сиртида ўртача яшаш вақтлари $\tau_i(T) = \frac{1}{K_i(T)}$ ни ҳисоблаш имконини беради. Ҳар бир температурада осциллограммалар бўйича токнинг бошланғич i_{max} ва стационар i_0 қийматларини аниқлаб $\beta = \frac{i_{max} - i_0}{i_{max}} = \frac{\Delta i_{max}}{i_{max}}$ формула орқали сиртий ионлашиш коэффицентлари β_i ни топдик, бу қийматлар 0,70 ÷ 0,86 ни ташкил қилди. Аниқланган қийматлар 3-жадвалда келтирилган.

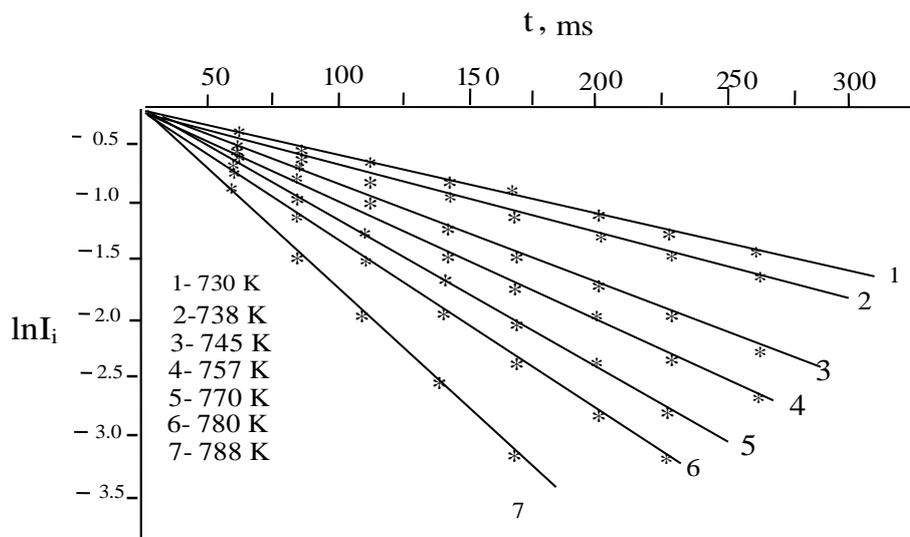


6-расм. Оксидланган вольфрам сиртида $C_9H_7N^+CH_3$ (m/z 144) радикаллар тоқларининг температурага боғлиқлиги.

Шуни таъкидлаш керакки, бизнинг ҳолатларимизда ҳарорат оралиғи ($\Delta T \sim 60 \div 70K$) кичик бўлиб чиқди, яъни вольфрам оксидларида енгилроқ молекулаларнинг адсорбцияси ҳолатидан сезиларли даражада кичикроқ. Буни кўп атомли заррачаларнинг диссоциацияси эмиттернинг заҳарланишига олиб келиши билан изоҳлаш мумкин. Ушбу тушунтириш β_i ионланиш коэффицентларининг олинган қийматлари билан тасдиқланган.

$\ln \Delta i_i(t) = f(t)$ боғлиқликлари тезлик константалари $K_i(T)$ $K_{-i}(T)$ ёки эмиттернинг ҳар бир температурасида сиртдаги заррачаларнинг ўртача вақтини аниқлаш учун ишлатилган. Ўрганилаётган радикалларнинг бир қисми учун олинган натижалар 2-жадвалда келтирилган. Термодесорбция тезлиги $K_i(T)$ доимийлари, шунингдек, ионланиш оқимлари учун олинган натижалардан фойдаланиб, ҳар бир текширилаётган модда учун 3-жадвалда келтирилган бир хил ҳароратларда β_i сирт ионланиш коэффицентлари ҳисоблаб чиқилган. Кейин, термодесорбция тезлиги доимийларининг маълум қийматларига кўра, сирт ионланиш коэффицентидан фойдаланиб, Арениус

боғлиқликлари, яъни $Lg\beta_i(T)K_i(T) = f(5040/T)$ ва $Lg[1 - \beta_i(T)]K_i(T) = f(5040/T)$ графиклари чизилган (8-9 расм).



7-расм. Кучланишни бошқариш усулида кодеин молекулалари дсорбциясида олинган $\ln I_i(t) = f(t)$ боғланиш графиги.

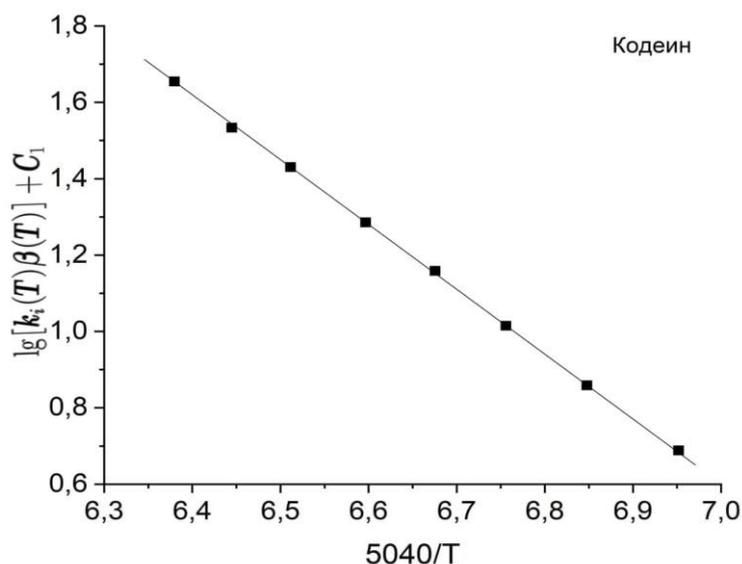
2-жадвал.

$C_9H_7N^+CH_3$ (m/z 144) радикали учун кодеин молекулаларининг диссоциатив сиртий ионлашиши жараёнида кучланишни бошқариш усулида олинган ўртача яшаш вақтлари.

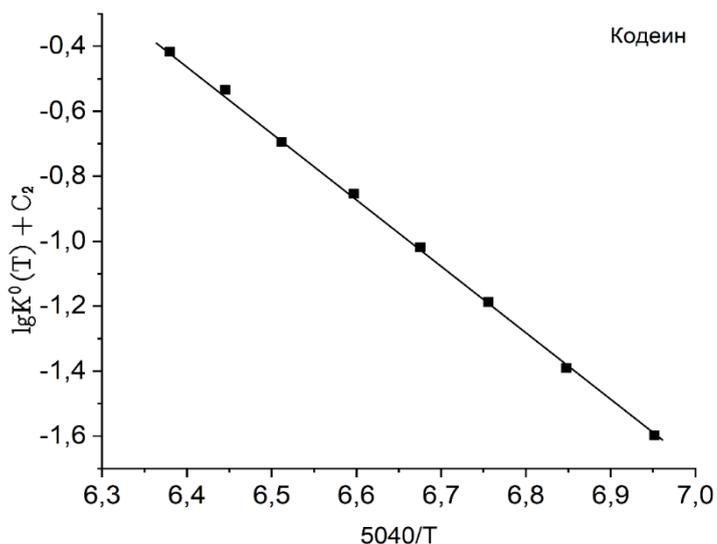
№	T, K	$\frac{5040}{T}$	$\tau_{MMH}, \times 10^{-3} s$	K_{MMH}, s^{-1}	$\ln K_{MMH}$
1	720	7.0	90	11,1	2,4
2	730	6.9	70,4	13,5	2,6
3	742	6.79	50,4	18,5	2,92
4	757	6.65	44,3	22,7	3,1
5	770	6.54	36,1	27,7	3,3
6	780	6.46	30,24	33,07	3,5
7	788	6.39	20,2	49,5	3,9

Арениуса графиклари орқали (бурчак тангенци орқали) кодеин молекулалари адсорбцияси чоғида m/z 144 бўлган $C_9H_7N^+CH_3$ радикаллар ион ва нейтрал заррачалари, тебаин молекулалари адсорбцияси чоғида эса $C_{11}H_{12}ON^+$ с m/z 174 бўлган $C_{11}H_{12}ON^+$ радикаллар ион ва нейтрал заррачалари термодесорбция кинетик характеристикалари, шунингдек узлуксизлик тенгламасидаги экспонента олди кўпайтувчилари аниқланди. Олинган натижалар тажриба натижалари хатолигида худди шу радикаллар учун бошқа авторлар ва кам сондаги атомларга эга бошқа органик молекулалар адсорбциялари жараёнида биз олган натижалар билан мос тушади. Олинган натижалар 3-жадвалда қайд қилинган. Кучланишни

бошқариш усулида морфин, кодеин, тебаин ва кокаин молекулаларининг диссоциатив сиртий ионлашиши тадқиқ қилинди. Тажриба натижалари шуни кўрсатдики, релаксион жараёнларэкспоненциал функция кўринишида аппроксимация қилинар ва ионлар токининг камайиши орқали ионлар термодесорбцияси кинетик характеристикаларини аниқлаш мумкин экан. Морфин ва кодеин молекулаларининг адсорбциялари жараёнида ҳосил бўладиган $C_9H_7N^+CH_3$ (m/z 144) ва тебаин молекулалари адсорбцияси жараёнида ҳосил бўладиган $C_{11}H_{12}ON^+$ (m/z 174) ионлар учун олинган термодесорбция тезлиги K^+ ва термодесорбция активация



8-расм. Кодеин молекулаларининг ионлашиши шароитида кучланишни бошқариш усулида $C_9 H_7N^+CH_3$ (m/z 144) радикаллари учун олинган $lg[K(T) \cdot \beta(T)] = f\left(\frac{5040}{T}\right)$ боғланиш графиги.



9-расм. Кодеин молекулаларининг ионлашиши шароитида кучланишни бошқариш усулида $C_9 H_7N^+CH_3$ (m/z 144) радикаллари учун олинган $\ln[1 - \beta(T)] \cdot K(T) / \beta_i(T) = f\left(\frac{5040}{T}\right)$ боғланиш графиги.

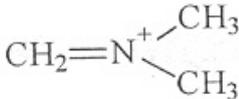
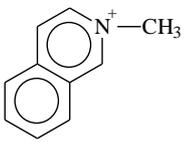
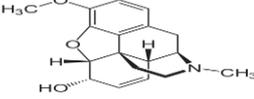
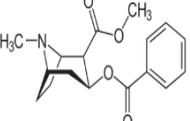
энергиялари E^+ ўзаро ва худди шу ионлар учун бошқа моддалар адсорбциялари жараёнларида олинган қийматлар билан яхши мос келади.

Бу ҳол мувозанатли сиртий ионлашишнинг асосий қонуни, яъни сиртий ионлашиш даражаси α (коэффициенти β) айнан бир ион учун у қайси сиртда ва қандай ҳосил бўлишидан қатъий назар бир хил бўлиши кераклигини тасдиқлайди. Бошқача қилиб айтганда, ионлашувчи заррачанинг тарихига боғлиқ эмас.

“Оқим модуляцияси усули билан атом ва кўп атомли заррачалар десорбциясининг кинетик характеристикаларини ўрганиш” деб номланган тўртинчи бобда заррачалар оқимини бошқариш усулини кўп атомли заррачаларнинг вольфрам ва молибден сиртларида диссоциатив сирт ионланишига татбиқ этилиши кўриб чиқилди. Кўп атомли заррачаларнинг диссоциатив сиртий ионлашиши жараёнларида заррачалар оқимини боқариш методида заррачалар сиртий концентрациясининг узлуксизлик тенгламаси ечилди.

3-жадвал.

Оксидланган вольфрам сиртида морфин, тебаин, кодеин ва кокаин молекулаларининг диссоциатив сиртий ионлашишида $C_9H_7N^+CH_3$ (m/z 144) ва $C_{11}H_{12}ON^+$ (m/z 174) радикаллари учун олинган термодесорбция кинетик характеристикалари.

Моддалар	Десорбцияланаётган ионлар	Температура диапазони (К)	E^+e V	Lg C	E^0 eV	lgD	β^+
Тебаин $C_{18}H_{21}O_3N$ ($m/z=311$)		730-788	1.75	12.1	2.05	13.2	0.72
Морфин $C_{17}H_{19}NO_3$ ($M=285$)		725-790	1.60	12.4	1.9	13.0	0.72
Кодеин $C_{18}H_{21}NO_3$ ($m/z=289$)		725-790	1.60	12.5	2.0	13.0	0.82
Кокаин ($m/z=303$)		720-770	1.85	12.6	2.12	13.1	0.62

* E ни ўлчашдаги квадратик хатолик $\pm 0.1 eV$, LgX учун эса $\pm 1,0$ ни ташкил қилади.

Оксидланган вольфрам ва молибден сиртларида C – C ва C – H боғларининг узилиши билан борадиган органик бирикмалар молекулаларининг диссоциациясининг гетероген реакцияси маҳсулотларини олиш учун C₁₇H₁₉NO₃ (m/z 285) морфин, кодеин C₁₈H₂₁O (m/z 289), C₁₉H₂₁O₃N (m/z 311) тебаин ва C₁₇H₂₁NO₄ (m/z 303) молекулалари танлаб олинди. Ушбу молекулаларнинг танланишига сабаб, бу органик бирикмалар стационар ва кучланишни бошқариш методи шароитларида яхши ўрганилган.

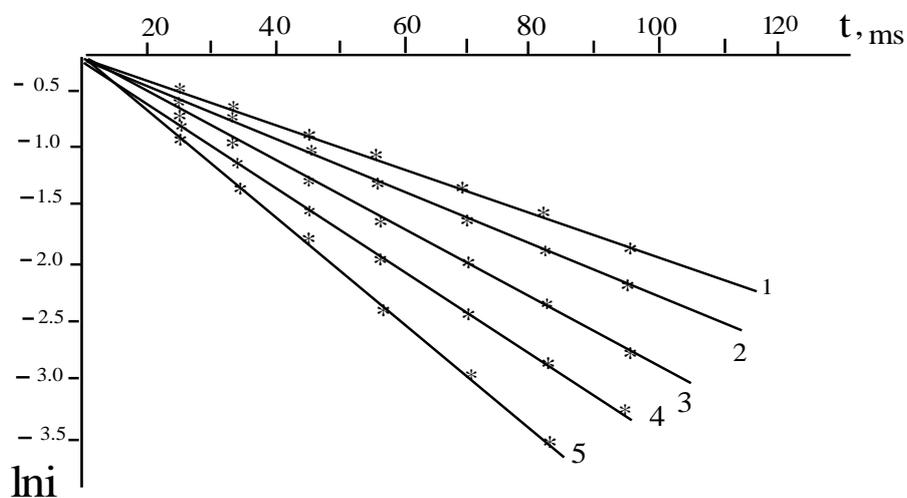
Тадқиқотларимиздаги температура интерваллари аниқлангандан сўнг биз кўп атомли органик бирикмалар (морфин, кодеин, тебаин ва кокаин) молекулаларининг ностационар шароитларда шароитда оксидланган вольфрам ва молибден сиртларида ўзаро таъсирнинг кинетик характеристикаларини аниқлаш, яъни радикалларнинг термодесорбцияси кинетик аниқлаш учун оқим модуляцияси усулидан фойдаландик. 10-расмда заррачалар оқими модуляцияси методида олинган $\ln \Delta i_i(t) = f(t)$ типик боғлиқликлари келтирилган. Кўриниб турибдики, тажрибаларнинг барча ҳароратида олинган натижалар тўғри чизиқлар билан яхши яқинлашган ва кўп атомли молекулалар адсорбцияси жараёнларида морфин, кодеин, тебаин и кокаинларнинг диссоциатив сиртий ионлашиши жараёнлари билан боғлиқ ўртача яшаш вақтлари $\tau_i(T) = \frac{1}{K_i(T)}$ $\ln \Delta i_i(t) = f(t)$ боғланиш графиклари

орқали аниқлаш имконини берди. Ҳар бир температурада осциллограммалар бўйича токнинг бошланғич i_{max} ва стационар i_0 қийматларини аниқлаб

$\beta = \frac{i_{max} - i_0}{i_{max}} = \frac{\Delta i_{max}}{i_{max}}$ формула орқали β_i сиртий ионлашиш коэффициентлари β_i

ни топдик, бу қийматлар 0,70 ÷ 0,86 ни ташкил қилди. Аниқланган қийматлар 5-жадвалда келтирилган. Термодесорбция тезлиги доимийлари $K_i(T)$ (таб.4) ва $\ln \Delta i_i(t) = f(t)$ боғланиш графиклари орқали турли температураларда сиртий ионлашиш коэффициенти аниқланган β_i^* (5-жадвал) лардан фойдаланиб

$\lg \beta_i(T) K_i(T) = f\left(\frac{5040}{T}\right)$ Аррениус боғланишлари чизилди.



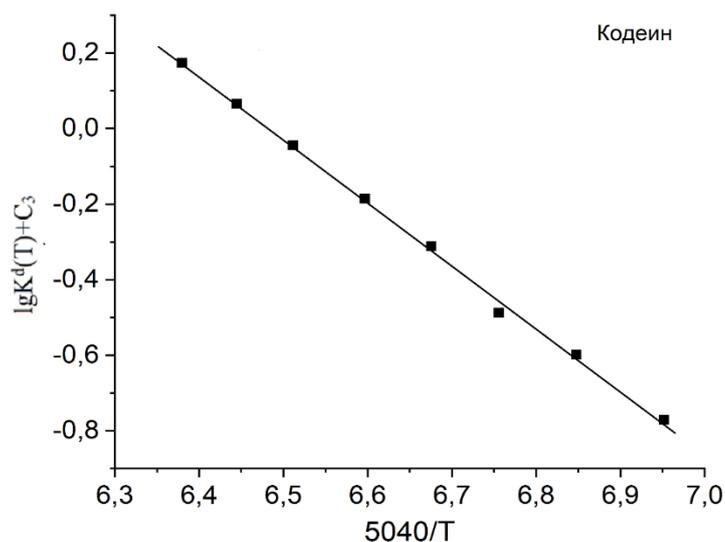
10-расм. Заррачалар оқимини бошқариш усулида олинган кодеин молекулаларининг адсорбцияси жараёнида $\ln I_i(t) = f(t)$ га боғлиқлик графиклари.

Аррениус боғланиш графиклари орқали тадқиқ қилинган морфин, кодеин, тебаин ва кокаин молекулаларининг адсорбцияси жараёнларида заррачалар оқимини бошқариш усулида $C_9H_7N^+CH_3$ (m/z 144), $C_{11}H_{12}ON^+$ (m/z 174) ва $(C_2H_5)_2NCH_2$ (m/z 182) радикаллари учун термодесорбция кинетик характеристикалари аниқланди. Оксидланган вольфрам сиртида заррачалар оқимини бошқариш усулида олинган натижалар 5-жадвалда келтирилган. Радикал ионлар учун типик Аррениус боғлиқликлари $(CH_3)_2NCH_2$ ва $(C_2H_5)_2N^+ = CH_2$ оқим модуляцияси усули шароитида морфин, кодеин, тебаин ва кокаин каби кўп атомли молекулаларининг диссоциатив сиртий ионлашиши учун 11-расмда келтирилган.

4-жадвал.

$C_9H_7N^+CH_3$ (m/z 144) радикали учун кодеин молекулаларининг диссоциатив сиртий ионлашиши жараёнида заррачалар оқимини бошқариш усулида олинган ўртача яшаш вақтлари.

№	T, K	$\frac{5040}{T}$	$\tau_{MMIT}, \times 10^{-3} s$	K_{MMIT}, s^{-1}	$\ln K_{MMIT}$
1	720	7.0	184,3	5,4	1,68
2	730	6.9	150,2	6,65	1,89
3	742	6.79	125,34	7,9	2,06
4	757	6.65	102,6	9,7	2,27
5	770	6.54	82,4	12,1	2,49
6	780	6.46	75,5	13,3	2,58
7	788	6.39	50,8	19,7	2,98



11-расм. Заррачалар оқимини бошқариш методида кодеин молекулалари адсорбцияси жараёнида шароитида $C_9H_7N^+CH_3$ (m/z 144) радикаллари учун $lg[K(T) \cdot \beta(T)] = f\left(\frac{5040}{T}\right)$ боғланиш графиги.

5- Жадвал.

Оксидланган вольфрам сиртида морфин, тебаин, кодеин ва кокаин молекулаларининг дисоциатив сиртий ионлашишида $C_9H_7N^+CH_3$ (m/z 144) ва $C_{11}H_{12}ON^+$ (m/z 174) радикаллари учун олинган термодесорбция кинетик характеристикалари.

Моддалар	Десорбцияланаётган ионлар	Темпеатура диапозони (К)	E^d eV	lgG	β^+
Тебаин $C_{18}H_{21}O_3N$ ($m/z=311$)		730-788	1.54	10.1	0.72
Морфин $C_{17}H_{19}NO_3$ ($M=285$)		725-790	1.35	10.8	0.72
Кодеин $C_{18}H_{21}NO_3$ ($m/z=289$)		725-790	1.65	10.7	0.68
Кокаин ($m/z=303$)		720-770	1.63	10.6	0.62

* E ни ўлчашдаги квадратик хатолик ± 0.1 eV, LgX учун эса $\pm 1,0$ ни ташкил қилади.

Асосий хулосалар бобнинг охирида келтирилган.

“Икки атомли ва кўп атомли заррачалар диссоциацияланиш гетероген реакциясининг кинетик характеристикалари” номли бешинчи боб молекулаларнинг гетероген бўлиниш реакцияларини ўрганишга бағишланган. 3-бобда таъкидланганидек, эмиттер сиртида электр майдони модуляцияси шароитида худди атомлар оқими ўрганилаётгани каби кўп атомли заррачаларнинг диссоциатив сиртий ионлашишида ҳам $ln i_j(t) = f(t)$ ёки $Ln \delta i_j(t) = f(t)$ боғланиш графиклари орқали заррачаларнинг эмиттер сиртидаги ўртача яшаш вақтлари ёки термодесорбция тезлиги доимийлари, Аррениус боғлиқликлари орқали эса ўрганилаётган заррачаларнинг мос фаолланиш энергияларини аниқланш мумкин экан.

Заррачалар оқими модуляцияси шароитида ионлар токининг десорбция вақтига боғлиқлиги бирмунча бошқача, яъни бу ҳолда худди атомлар оқими ионлашиши ҳоли каби молекулаларнинг диссоциатив ионлашиши жараёнларида ионлар токининг ортиши ва камайиши симметрик бўлади. Лекин шуни алоҳида таъкидлаш лозимки, молекуляр оқимлар сиртий ионлашишида атомлар оқими ионлашишидан фарқли ўларок, умумий ҳолда ион тоқларининг камайиш тезлиги сиртда содир буладиган барча жараёнларга, яъни заррачаларнинг камайиши ва янги заррачаларнинг пайдо бўлиши жараёнларига боғлиқ бўлар экан. Агар тажрибада олинган *E*си оқимларида $\ln i_j(t) = f(t)$ ёки $\ln \delta i_j(t) = f(t)$ боғланишлар чизиқли бўлса, бу $n_j(t)$ ҳосил бўлаётган заррачалар концентрацияси учун узлуксизлик тенгламаси ечимидagi у ёки бу ҳаднинг ҳал қилувчи эканлигидан далолат беради. Агарда тажрибада экспоненциал боғланишни оладиган бўлсак, у ҳолда қуйидаги икки ҳолатни ажратишимиз мумкин:

1. Агар $K(T) \ll K_j(T)$ бўлса, яъни $\tau(T) \gg \tau_i(T)$, у ҳолда сиртий концентрация узлуксизлиги тенгламасининг ечими қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$n_i(t) \cong n_{0i} \exp[-K(T)(t)]$$

ва *i*-заррачалар ион токининг вақт бўйича ўзгариши орқали *i*-заррачаларнинг ўртача яшаш вақтлари эмас, балки *i*-заррачалар ҳосил қилувчи келиб тушаётган дастлабки молекулаларнинг камайиш этиمولлиги ёки эмиттер сиртида ўртача яшаш вақти аниқланади. Шуниси қизиқки, принципиал жиҳатдан $K(T)$ ни молекуляр тоқлар бўлмаган ҳолда ҳам олиш мумкин, $K(T)$ ва $K_j(T)$ катталиклар экспонента даражасида қанашади, ва демак қаралаётган ҳолни амалга ошириш учун $K(T)$ нинг қиймати $K_j(T)$ никидан бор йўғи 3-5 баравар кичик бўлиши етарлидир, бундай ҳол 12б- расмда кўрсатиб ўтилган..

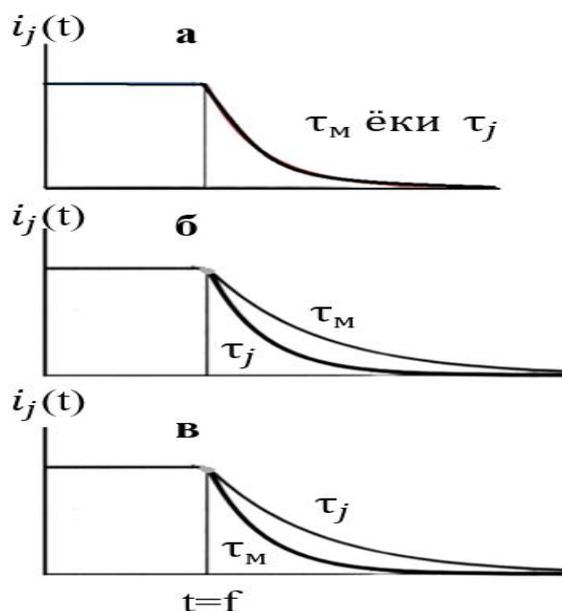
2. Агар $K(T) \gg K_j(T)$, бўлса, яъни $\tau(T) \ll \tau_i(T)$ у ҳолда сиртий концентрация узлуксизлиги тенгламасининг ечими қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$n_i(t) \cong n_{0i} \exp[-K(T)(t)] + n_{0i} \exp[-K_i(T)(t)]$$

бу ҳолда *i*-заррачалар ион токининг вақт бўйича ўзгариши орқали айнан *i*-заррачаларнинг камайиш этиمولлиги ёки эмиттер сиртида ўртача яшаш вақти аниқланади (12 в-расм).

Бу ҳолда $\ln i_j(t) = f(t)$ боғлиқликларидан қандай катталикларни аниқлаш мумкин ва уларни қандай шароитларда молекула ёки радикалларга тегишли деган саволга жавоб топиш учун қўшимча маълумотлар керак бўлади. Масалан, чегаравий ҳолда икки турдаги заррача учун $K_j(T)$ ни топиш мумкин бўлса, у ҳолда у $K(T)$ молекула камайиши катталикларига мос келади, агарда $K_j(T)$ ва $K(T)$ лар ўзаро мос тушса, у ҳолда $K_1(T)$ ва $K_2(T)$ лар бир-биридан сезиларли даражада фарқ қилса олинган катта қиймат мос заррача турига тегишли бўлади. Шу билан бир қаторда кичикроқ заррача учун бу савол номаълумлигича қолади. Кучланишни бошқариш усулида барча тадқиқ

қилинган органик бирикмалар адсорбцияси жараёнларида ион тоқларининг бирданига кўтарилиши кузатилди. Лекин бу кескин кўтарилишлар тор температура интервалида кузатилди ($\Delta T = (60 \div 80)K$). Яна бир марта шуни таъкидлаш лозимки, бу қаралаётган температура интервалларида ионлар тоқининг вақтга боғлиқлиги экспоненциал бўлиб, фақатгина температура ўзгаргандагина ўзгаради. Температура ўзгармас бўлганда натижалар қайтарилади. Бундан ташқари, барча ҳолларда молекуляр ионлар тоқи гетероген бўлиниш реакциялари маҳсулотлари, яъни радикаллар ион тоқларидан етарлича кичик. Шу сабабли, олинган натижаларни тўла тушуниб етиш мақсадида олинган натижаларни кучланишни бошқариш методида олинган натижалар билан солиштирдик. 13-расмда радикаллари учун кучланишни ва заррачалар оқимини бир хил экспериментал шароитларда кокаин молекулаларининг диссоциатив сиртий ионлашиши жараёнларига қўллаш натижасида олинган Арениус боғланишлари келтирилган. Кўриниб турибдики, олинган натижалар ҳақиқатан ҳам бир-биридан фарқ қилади. Мос равишда характеристик вақтлар ҳам. Кучланишни ва заррачалар оқимини бошқариш шароитларида оксидланган вольфрам ва молибден сиртида заррачаларнинг ўртача яшаш вақтларини (термодесорбция тезлиги доимийларини) аниқлаш натижалари (7- ва 10-расмлар, шунингдек 2- ва 4-жадваллар) қараб чиқилди.

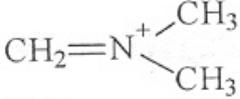
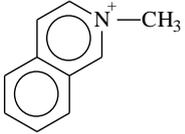
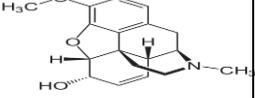
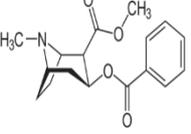


12-расм. Оқим модуляцияси шароитида молекулаларнинг адсорбцияси жараёнида $i_i(t) = f(t)$ боғлиқликлари: а) молекулаларнинг адсорбцияси жараёнида ион оқимининг камайиши; б) молекулаларнинг яшаш муддати i -заррачаларнинг яшаш муддатидан катта бўлган ҳолатда, яъни $\tau_M > \tau_i$ бўлганда τ_M ион оқимининг парчаланиш тезлиги билан аниқланади; в) $\tau_M < \tau_i$ бўлса, τ_i ион оқимининг ўзгариш тезлиги билан аниқланади.

Заррачалар оқимини бошқариш методида яшаш вақтлари $\tau_{ММП} = \frac{1}{K_{ММП}}$ ни аниқлаш бўйича олинган натижалар барча температура интервалларида кучланишни бошқариш методида олинган яшаш вақтлари $\tau_{ММН} = \frac{1}{K_{ММН}}$ дан 3 ÷ 5 марта катта ва заррачалар оқимини бошқариш методида $(CH_3)_2NCH_2$ (m/z

6-жадвал.

Оксидланган вольфрам сиртида морфин, тебаин, кодеин ва кокаин малекулаларининг дисоциатив сиртий ионлашишида $C_9H_7N^+CH_3$ (m/z 144 билан), $C_{11}H_{12}ON^+$ (m/z 174 билан) радикаллари учун олинган термодесорбция гетероген бўлиниш реакциялари кинетик характеристикалари.

Моддалар	Десорбцияланган ионлар	Температура оралиғи (K)	E^+e V	Lg C	E^d eV	lgG	E^0 eV	lgD	β^+
Тебаин $C_{18}H_{21}O_3N$ ($m/z=311$)		730-788	1.75	12.1	1.54	10.1	2.05	13.2	0.72
Морфин $C_{17}H_{19}NO_3$ ($M=285$)		725-790	1.60	12.4	1.35	10.8	1.9	13.0	0.72
Кодеин $C_{18}H_{21}NO_3$ ($m/z=289$)		725-790	1.70	12.5	1.65	10.7	2.10	13.0	0.68
Кокаин ($m/z=303$)		720-770	1.85	12.6	1.63	10.6	2.12	13.1	0.62

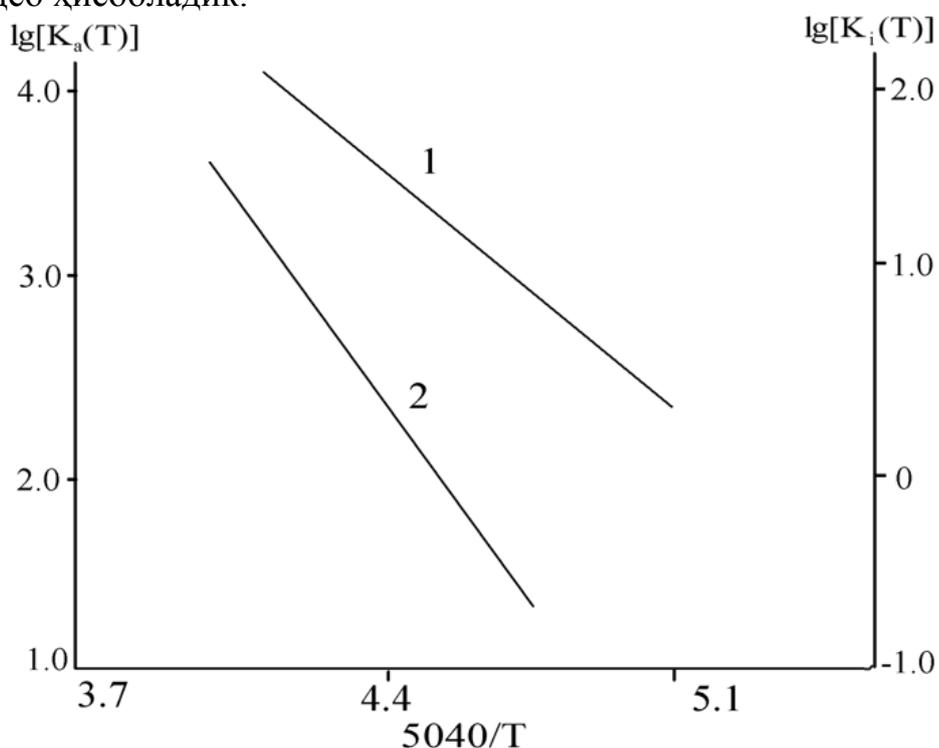
* E ни ўлчашдаги квадратик хатолик $\pm 0.1 eV$, LgX учун эса $\pm 1,0$ ни ташкил қилади.

144 билан) ва $(C_2H_5)_2NC_2H_4$ (m/z 174 билан) радикаллар ионлар токи камайиши экспоненциал эканлиги кўриниб турибди. Бундан юқорида айтиб ўтилган жараёнлардан бири (ёки заррачаларнинг сиртдаги яшаш вақтлари, ёки

молекулаларнинг сиртда содир бўладиган гетероген бўлиниш реакциялари характеристик вақтлари) ҳал қилувчи деган хулоса келиб чиқади.

Бу эса ўз навбатида экспериментда қараб чиққанларимиздан келиб чиқадиган $n_i(t) \sim A \exp[-K_M(T)t] + B \exp[-K_i(T) \cdot t]$ тенглама ечимдаги $\tau_M \gg \tau_i$ ($K_M \ll K_i$) бўлган ҳолда $I_i(t) \sim n_i(t) \sim A \exp[-K_M(T) \cdot t]$ эканлигидан далолат беради. Шу сабабли, заррачалар оқимини бошқариш усулида релаксацион жараёнлар тезлиги ионлар ҳосил бўлишининг секин содир бўлувчи босқичи билан аниқланади ва шунинг учун ҳар иккала ҳолда ҳам $\ln \Delta i(t) = f(t)$ тўғри чизик эканлигини ҳисобга олиб, заррачалар оқимини бошқариш методида олинган натижаларни заррачаларнинг адсорбция қатламидаги характеристик реакция вақтлари $\tau_d = \frac{1}{K_M^d}$ деб ҳисоблашимиз мумкин. Шу сабабли, олинган

натижаларни тушуниб етиш учун биз бу натижаларни кучланишни бошқариш усулида олинган натижалар билан солиштириб таҳлил қилдик. 13-расмда бир хил экспериментал шароитларда заррачалар оқими ва кучланишни бошқариш методларида молекулаларнинг диссоциатив сиртий ионлашишида ҳосил бўлган радикаллар учун олинган Арениус боғланишлари келтирилган. Кўришиб турибдики, олинган термодесорбция активация энергиялари ҳақиқатан ҳам бир-биридан фарқ қилади. Шунингдек 2- ва 4- жадваллардан ҳам кўринадики, ҳар иккала методда олинган характеристик вақтлар ҳам фарқ қилади. Шу сабабли, юқоридаги қараб чиққанларимизга асосланиб, биз заррачалар оқимини бошқариш методида олинган натижаларни молекулаларнинг сиртда содир бўладиган гетероген бўлиниш реакцияларига тегишли деб ҳисобладик.

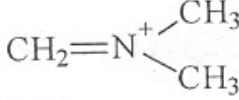
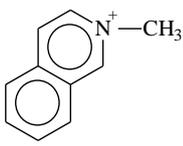
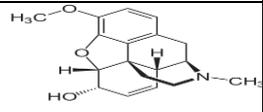
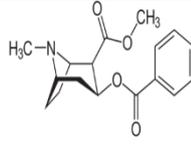


13-расм. Заррачалар оқимини бошқариш (1) ва кучланишни бошқариш (2) методларида олинган Арениус боғланишлари.

6- ва 7- жадвалларда баъзи органик бирикмалар ва ишқорий галоидли тузларнинг тоза вольфрам ва молибден, шунингдек уларнинг оксидлари сиртларида адсорбциялари жараёнларида олинган умумлаштирилган натижалар келтирилган. Тадқиқ қилинган молекулаларнинг диссоциатив сиртий ионлашиши учун олинган натижалардан шуни кўриш мумкинки, гетероген бўлиниш реакциялари активация энергиялари 1.35 дан 1.9 эВ гача қийматларга эга экан. Бу олинган қийматлар молекулаларнинг эркин фазодаги бўлиниш энергияларидан 2.5÷4.0 эВ га кам. Мос равишда бу молекулаларнинг

7-жадвал.

Оксидланган вольфрам сиртида морфин, тебаин, кодеин ва кокаин молекулаларининг диссоциатив сиртий ионлашишида $C_9H_7N^+CH_3$ 144 m/z ва $C_{11}H_{12}ON^+$ m/z 174 билан радикаллари учун олинган термодесорбция гетероген бўлиниш реакциялари кинетик характеристикалари.

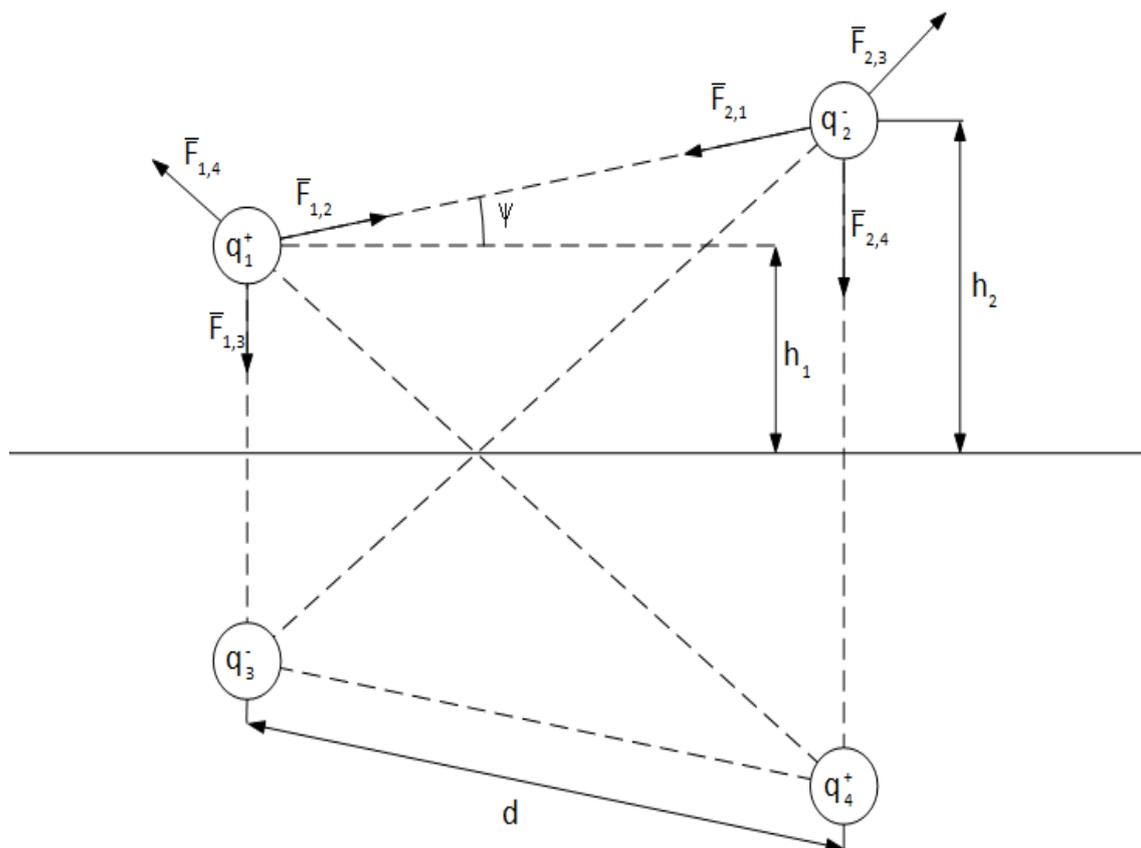
Моддалар	Десорбцияланган ионлар	Ҳарорат оралиғи (К)	E^+e V	Lg C	E^d eV	lgG	E^0 eV	lgD	β^+
Тебаин $C_{18}H_{21}O_3N$ (m/z=311)		730-788	1.75	12.1	1.54	10.1	2.05	13.2	0.72
Морфин $C_{17}H_{19}NO_3$ (M=285)		725-790	1.60	12.4	1.35	10.8	1.9	13.0	0.72
Кодеин $C_{18}H_{21}NO_3$ (m/z=289)		725-790	1.70	12.5	1.65	10.7	2.10	13.0	0.68
Кокаин (m/z=303)		720-770	1.85	12.6	1.63	10.6	2.12	13.1	0.62

* E ни ўлчашдаги квадратик хатолик ± 0.1 eV, LgX учун эса $\pm 1,0$ ни ташкил қилади.

6- ва 7- жадвалларда баъзи органик бирикмалар ва ишқорий галоидли тузларнинг тоза вольфрам ва молибден, шунингдек уларнинг оксидлари сиртларида адсорбциялари жараёнларида олинган умумлаштирилган натижалар келтирилган. Тадқиқ қилинган молекулаларнинг диссоциатив сиртий ионлашиши учун олинган натижалардан шунини кўриш мумкинки, гетероген бўлиниш реакциялари активация энергиялари 1.35 дан 1.9 эВ гача қийматларга эга экан. Бу олинган қийматлар молекулаларнинг эркин фазодаги бўлиниш энергияларидан 2.5÷4.0 эВ га кам. Мос равишда бу молекулаларнинг $T \approx 1000$ К температурада сиртдаги бўлиниш реакциялари тезликлари уларнинг эркин фазодаги бўлиниш реакциялари тезликларидан 10^{10} марта каттароқ. Олинган натижалар экспериментал хатоликлар ($\pm 0.1 \div 0.3$ эВ) даражасида икки атомли димер молекулаларнинг эркин фазодаги бўлиниш активация энергиялари билан мос келади. Олинган натижалар асосида ва ўхшашликдан фойдаланиб, металл сиртларда молекулалар бўлиниш реакцияларининг электростатик модели таклиф қилинди (14- расмга қаранг). Молекулаларнинг эмиттер сирти билан боғланиш энергияларини қуйидагича аниқлаймиз:

$$E_{\text{св}} = E_d^S + L_R^+ + L_R^-$$

бу ерда $E_{\text{св}}$ — адсорбцияланган молекуладан фазода иккита ўзаро таъсирлашмайдиган зарядланган заррача ҳосил бўлишига сарфланадиган энергия.



14-расм. Қутбли кўп атомли молекулаларнинг сиртга адсорбцияси жараёнларида кузатиладиган зарядларнинг ҳосил бўлиш конфигурациялари схемаси.

Фақатгина Кулон кучларини ҳисобга оладиган бўлсак, у ҳолда боғланиш энергияси учун ифода қуйидагича бўлади:

$$E_{\text{св}} = q^2 \left(\frac{1}{4a_1} + \frac{1}{4a_2} + \frac{1}{d} - \frac{1}{\sqrt{d^2 + a_1 a_2}} \right)$$

бу ерда $\frac{q^2}{4a_1}$ ва $\frac{q^2}{4a_2}$ – мос равишда сиртга келиб тушаётган зарядланган заррачаларнинг ўзларининг электростатик кўзгу акслари билан ўзаро таъсир энергиялари; $\frac{q^2}{d}$ – уларнинг ўзаро таъсир энергиялари; $\frac{q^2}{\sqrt{d^2 + a_1 a_2}}$ – қарама қарши кўзгу тасвирлари билан ўзаро таъсир энергиялари.

Бу моделга кўра, ишқорий-галоидли тузлар ва органик бирикмалар молекулалари адсорбцияси жараёнида молекулаларнинг қаттиқ жисм сирти билан ўзаро таъсирида кулон кучлари асосий роль ўйнар экан.

Следует отметить, что в масс-спектрах не наблюдали ионов галогена. Это говорит о том, что основное взаимодействие с поверхностью твердого тела происходит между атомами щелочных металлов и поверхностью вольфрама или молибдена. При электронном ударе мы наблюдали ионов молекул X_2 .

ХУЛОСА

Диссертация ишида олиб борилган тадқиқотлар асосида қуйидаги энг муҳим натижаларга эришилди:

1. Заррачалар оқими ва кучланиш модуляцияси шароитида таркибида азот бўлган органик молекулалар диссоциатив сиртий ионлашишининг ностационар жараёнлари қараб чиқилди ва кўп атомли молекулаларнинг диссоциатив сиртий ионлашишида кучланиш модуляцияси шароитида ионлар токи релаксацияси орқали фақатгина молекула радикаллари ионларининг термодесорбцияси билан аниқланиши кўрсатиб берилди, яъни бу методдан фойдаланганда бўлиниш реакцияси маҳсулотларининг термодесорбцияси кинетик характеристикалари аниқланади. Бир хил тажриба шароитларида ностационар диссоциатив сиртий ионлашишнинг заррачалар оқими ва кучланишни модуляцияси методларидан фойдаланиб, нафақат термодесорбция кинетик характеристикаларини, балки ионлаштиручи сиртда содир бўладиган гетероген бўлиниш реакциялари кинетик характеристикаларини ҳам аниқлаш мумкин экан;

2. Ҳар иккала модуляция методлари такомиллаштирилди ва ностационар СИ жараёнларини тадқиқ қилиш учун юқори вакуумли масс-спектрометрик қурилма яратилди. Экспериментал қурилма ва тавсия қилинган методларнинг амалда қўллаш мумкинлиги икки атомли ишқорий-галоидли тузларнинг ва атомларнинг ионлашишини ўрганиш орқали ўз тасдиғини топди, заррачалар оқими ва кучланиш модуляцияси методларида аниқланган кинетик характеристикалар ўзаро ва адабиётларда келтирилган маълумотларга мос келади;

3. Биринчи марта таркибида азот бўлган органик бирикмалар: морфин $C_{17}H_{19}NO_3$ (m/z 285), кодеин $C_{18}H_{21}O_3N$ (m/z =289), тебаин $C_{19}H_{21}O_3N$ (m/z 311) ва кокаин (m/z 303) ларнинг диссоциатив сиртий ионлашишида ҳосил бўладиган $C_9H_7N^+CH_3$ (m/z 144), $C_{11}H_{12}ON^+$ (m/z 174) ва $C_{12}H_8ON^+$ (m/z 182 билан) радикаллари учун сиртий ионлашишнинг асосий характеристикалари: сиртий ионлашиш коэффициенти ва даражаси β коэффициенти ва сирт ионланиш даражаси аниқланди;

4. Биринчи марта таркибида азот бўлган кўп атомли органик бирикмалар: морфин $C_{17}H_{19}NO_3$ (m/z 285), кодеин $C_{18}H_{21}O_3N$ (m/z 289), тебаин $C_{19}H_{21}O_3N$ (m/z 311) ва кокаин (m/z 303) ларнинг диссоциатив сиртий ионлашишида ҳосил бўладиган $C_9H_7N^+CH_3$ (m/z 144), $C_{11}H_{12}ON^+$ (m/z 174) ва $C_{12}H_8ON^+$ (m/z 182 билан) радикаллариининг термодесорбция кинетик характеристикаларини аниқлаш бўйича тажрибалар ўтказилди. Ушбу радикалларнинг ионлари учун аниқланган термодесорбция кинетик характеристикалари олдинги олинган натижалар билан тўла мос тушади;

5. Биринчи марта кучланиш модуляцияси усулидан фойдаланиб, ностационар жараёнларда морфин, кодеин, тебаин ва кодеин молекулаларининг диссоциатив сиртий ионлашишида $C_9H_7N^+CH_3$ (m/z 144), $C_{11}H_{12}ON^+$ (m/z 174)

ва $C_{12}H_8ON^+$ (m/z 182 билан) радикалларининг нейтрал ҳолатдаги термодесорбция кинетик характеристикалари: термодесорбция тезлиги доимийси K^0 ва термодесорбция фаоллашув энергияси E^0 , шунингдек, энтропия кўпайтувчиси D аниқланди;

6. Тажриба йўли билан металл сиртларда кучланиш ва заррачалар оқимини модуляцияси ёрдамида ишқорий-галоидли тузларнинг гетероген диссоциатив реакцияси кинетик характеристикаларини аниқлаш имкониятлари кўрсатиб берилди; цезий ионлари токи релаксацияси орқали ионлашган ва нейтрал заррачалар учун молибден сиртида десорбция иссиқлиги аниқланди, бу аниқланган катталиклар цезий атомлари ва нейтрал заррачалари учун олинган бошқа катталикларга ва ўзаро Шоттки муносабатига мос келади.

7. Оксидланган вольфрам ва молибден юзасида кўп атомли молекулаларнинг гетероген бўлиниш реакциясининг кинетик характеристикаларини аниқлаш имконияти амалий тарзда кўрсатилди. Бир қатор молекулалар учун оқим ва кучланиш модуляцияси усуллари билан бир хил амалий шароитда аниқланган сиртдаги заррачаларнинг ишлаш муддати бир-биридан фарқ қилади ва $\tau_{ММП} > \tau_{ММН}$, бу заррачаларнинг кинетикасининг релаксация жараёнини кўрсатади.

8. Биринчи марта оқимни модуляциялаш ва кучланишни модуляциялаш усулларида фойдаланиб, бир хил тажриба шароитларида морфин $C_{17}H_{19}NO_3$ (m/z 285 билан), кодеин $C_{18}H_{21}O_3N$ (m/z 289 билан), тебаин $C_{19}H_{21}O_3N$ (m/z 311 билан) ва кокаин (m/z 303 билан) каби кўп атомли молекулаларининг оксидланган вольфрам ва молибден сиртларида диссоциацияланиш реакцияларининг маҳсулотлари $C_9H_7N^+CH_3$ (m/z 144), $C_{11}H_{12}ON^+$ (m/z 174) ва $C_{12}H_8ON^+$ (m/z 182 билан) радикаллари кинетик характеристикалари диссоциацияланиш реакциялари тезликлари доимийлари K_i^d ёки характерли диссоциацияланиш реакция вақти $\tau_i^d = \frac{1}{K_i^d}$, реакция фаоллашув энергиялари E^d ва энтропия омили G^* аниқланди.

9. Биринчи марта радикалларнинг ионланиш потенциаллари баҳоланди, оксидланган молибден сиртида новокаин ($C_{13}H_{20}N_2O_2$), тетраэтиламоний хлориднинг ($C_8H_{20}NCl^-$) азотли асосларининг кўп атомли органик молекулаларининг диссоциациясининг кинетик характеристикаларини амалий аниқлаш ва тезлик константаси ўтказилди ва бошланғич адсорбцияланган молекулаларнинг ионланадиган радикаллар $(C-H)_\beta$ ҳосил бўлиши билан боғланиш орқали диссоциациясининг фаолланиш энергияси ва бу радикалларнинг $(C_2H_5)_2NC_2H_4$ ионлар шаклида десорбцияланишининг тезлиги ва фаоллашиш энергиялари аниқланди.

Иш молекулалар гетероген бўлиниш реакцияларининг кинетик характеристикаларини тўғридан тўғри аниқлашнинг принципиал имконияти мавжуд методнинг афзалликлари тўғрисидаги натижаларни ўз ичига олади ва термоэмиссия, гетероген катализ, микроэлектроника ва материалшунослик соҳасидаги мутахассисларни қизиқтиради.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ИНСТИТУТЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ
И ЛАЗЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

ИНСТИТУТ ИОНО-ПЛАЗМЕННЫХ И ЛАЗЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

РАХМАНОВ ГАНИБОЙ ТАДЖИЕВИЧ

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
АТОМНЫХ И МНОГОАТОМНЫХ ЧАСТИЦ С ПОВЕРХНОСТЬЮ
ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА.**

01.04.04- Физическая электроника

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА (DSc) ФИЗИКО-
МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК**

Ташкент – 2023

Тема докторской (DSc) диссертации по физико-математическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером № В2022.4.DSc/FM206.

Диссертация выполнена в Институте ионно-плазменных и лазерных технологий.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещён на веб-странице Научного совета по адресу www.iplt.uz и на Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу www.ziynet.uz.

Научные консультанты: Умирзаков Болтаходжа Ерматович
доктор физико-математических наук, профессор,
Усманов Дилшадбек Турсунбоевич
доктор физико-математических наук, профессор.

Официальные оппоненты: Мамадалимов Абдугафур Тешабоевич,
доктор физика-математических наук, академик
Ниматов Самад Жайсанович
доктор физика-математических наук, доцент
Кутлиев Учқун Отабоевич,
доктор физика-математических наук, доцент

Ведущая организация: Каршинский государственный университет

Защита диссертации состоится «31» мая 2023г. в 14³⁰ часов на заседании Научного совета DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 при Институте ионно-плазменных и лазерных технологий по адресу: 100125, г. Ташкент, ул. Дурмон йули, 33. Тел./Факс: (+99871) 262-32-54, e-mail: info@iplt.uz.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Института ионно-плазменных и лазерных технологий (зарегистрирована за № 4). Адрес: 100125, г. Ташкент, ул. Дурмонйули, 33. Тел.: (+99871) 262-31-69.

Автореферат диссертации разослан «22» мая 2023 года.

(Реестр протокола рассылки 4 от «22» мая 2023 года).



Х.Б. Ашуров
председатель Научного совета по
присуждению учёных степеней,
доктор технических наук, профессор.

И.Д. Ядгаров
учёный секретарь Научного совета по
присуждению ученых степеней,
доктор физико-математических наук,
профессор.

Б.Е. Умирзаков
председатель научного семинара при
Научном совете по присуждению
ученых степеней, д.ф.-м.н., профессор.

ВВЕДЕНИЕ (аннотация докторской (DSc) диссертации)

Актуальность и востребованность темы диссертации. В настоящее время в мире около 80% средств, выделяемых науке и технике предназначены для решения проблем анализа веществ, разработки новых технологий и методик, а также усовершенствования существующих технологий и приборов для анализа. К ним относятся многие практические проблемы идентификации и анализа следовых количеств определенных веществ в объектах окружающей среды, пищевых продуктах и в биомедицинских пробах. Для решения этих задач в настоящее время используется высокотехнологические методы, такие как хромато-масс-спектрометрия, эффективные физико-химические методы, которые постоянно совершенствуются. В настоящее время в мире, в области стабильно развивающейся физической электроники – одной из важных физико-химических проблем является необходимость более глубокого понимания механизма процессов, происходящих на поверхности нагретых твёрдых тел, в том числе адсорбции многоатомных органических молекул.

В основе всех этих приборов и методов лежат взаимодействия между чужеродными атомами и молекулами и поверхностью твёрдого тела, которые определяют, как химические, так и физические свойства частиц и поверхности. Традиционной задачей физики, в особенности физики поверхности, является изучение процессов взаимодействия атомов и молекул с поверхностью твердого тела. В последние годы прогресс многих областей науки и техники (таких, как эмиссионная электроника и гетерогенный катализ, нанотехнология, микроэлектроника и материаловедение и др.) требует детальных сведений на атомном и молекулярном уровне о гетерогенных процессах, протекающих на поверхности твердого тела. Проблема заключается в следующем: сложно получить такие сведения, которые важны для решения практических задач. И это обстоятельство побуждает к непрерывному совершенствованию известных, а также поиску новых методов исследований.

Поверхностно-ионизационные методы являются одними из наиболее информативных методов исследования взаимодействия частиц с поверхностью твердого тела. Например, при адсорбции атомных потоков они позволяют определять кинетические характеристики термодесорбции-средние времена жизни частиц на поверхности, теплоты испарения атомов и ионов. При адсорбции молекулярных частиц, как правило, путем поверхностной ионизации образуются ионы не исходных молекул, а продукты их диссоциации на поверхности. Соответственно, можно ожидать, что при поверхностной ионизации молекул в нестационарных условиях, релаксация токов ионов продуктов гетерогенных реакций исходных молекул должна определяться не только кинетикой термодесорбции ионизируемых частиц, но и кинетикой химической реакции с получением этих частиц на поверхности адсорбента. Поэтому при изучении поверхностной ионизации (ПИ) молекулярных частиц в нестационарных условиях токи ионов – продуктов

гетерогенных реакций исходных молекул, несут информацию не только об условиях туннельного изотермического перехода внешнего электрона ионизируемой частицы в твердое тело и испарении ее в виде положительного иона, но и о предшествующей этому процессу стадии гетерогенной реакции с образованием ионизирующей частицы.

Данная диссертационная работа в определённой степени служит выполнению задач, предусмотренных в Постановлениях Президента Республики Узбекистан №-УП-60 от 28 января 2022 года «О стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы», №-УП-2789 от 17 февраля 2017 года «Меры по дальнейшему совершенствованию деятельности Академии наук, организации, управлению и финансированию научно-исследовательских работ», №-УП-4422 от 22 августа 2019 года «Об оперативных мерах по повышению энергоэффективности хозяйственной и специальной сфер, внедрению технологии энергосбережения и развития возобновляемых источников энергии», и ПҚ - №4358 от 17 июня 2019 года “2019 — 2023 йилларда Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий университетида талаб юқори бўлган малакали кадрлар тайёрлаш тизимини тубдан такомиллаштириш ва илмий салоҳиятни ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида”.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий Республики Узбекистан: III. «Энергетика, энерго- и ресурсосбережение, транспорт, машино- и приборостроение; развитие современной электроники, микроэлектроники, фотоники, электронного приборостроения» и ПФИ-2 «Физика, астрономия, энергетика и машиностроение».

Обзор международных научных исследований по теме диссертации². Определением кинетических характеристик взаимодействия двухатомных и многоатомных частиц с поверхностью твердого тела интенсивно занимались зарубежом: Кавано Х. с сотрудниками и Фуджи Т.С. сотрудниками (Япония), американские учёные М.П. Нилл и группа К. Мюллера (США), Л. Холмлид и Ж.О. Олссон (Швеция) и другие. В последнее время появилось очень много работ по выявлению закономерностей механизмов воздействия различных азотосодержащих органических соединений на организм человека, их адсорбционные и фармакологические свойства: в работах М.А. Huestis и соавторов (NIDA, Балтимор, США) проведены исследования по определению фармакодинамики и фармакокинетики, выявлены закономерности механизма их воздействия на организм человека. В Физико-Техническом институте имени А.Ф. Иоффе РАН (Россия) М.Н. Лапушкином и М.В. Кнатьком продолжаются фундаментальные исследовательские работы по поверхностной ионизации и её применению. В Японии научные исследования

¹ Обзор научных исследований по теме диссертации составлен на основании <https://www.researchgate.net>, www.elsevier.com, <https://www.nxp.com>, <http://www.bmstu.ru>, <https://www.msu.ru>, <https://www.bsuir.by>, <http://www.enu.kz> и других источников.

проф. Фуджи Т. (FujiiToshihiro, Национальный Институт Изучения Окружающей Среды, Япония) продолжают и развиваются усилиями учёных профессоров, таких как: проф. Ишии А. (Ishii A., Hamamatsu Medical University, Япония), А. Намерой и другими. Процессами адсорбции, десорбции, кинетики термодинамики, в последние годы интенсивно занимаются Парамалам Рамачандран в Индии и другие (Department of Chemistry, Sri Meenakshi Government College for Women, Maduraj Tamil Nadu). **Степень изученности проблемы.** Применение нестационарных процессов для определения кинетических характеристик вещества было открыто ещё в 40-е годы прошлого столетия узбекскими учёными Стародубцевым С.В. и Арифовым У.А., зарубежными учёными Ф. Кнауэром и П.Б. Муном и впоследствии продолжилось в Физико-техническом институте имени А.Ф. Иоффе (Россия) под руководством Э.Я. Зандберг. Начиная с 1982 года исследовательские работы в данной области были продолжены в Институте Электроники имени У.А. Арифова, под руководством академика Расулова У.Х. и профессора Назарова Э.Г. До сих пор продолжается работа этой школы по определению кинетических характеристик взаимодействия атомных и многоатомных частиц с поверхностью твёрдого тела.

Как было отмечено, в Институте Ионно-плазменных и Лазерных Технологий им У. Арифова АН РУз, начиная с 80-х годов прошлого столетия и до сих пор, проводятся (более 25) фундаментальных исследований по определению кинетических характеристик взаимодействия атомных и многоатомных частиц с поверхностью твёрдого тела, с целью разработки новых экспрессных высокочувствительных селективных методов, не имеющих аналогов в мире газоаналитических приборов.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана фундаментальных и прикладных научно-исследовательских работ следующих проектов Института Ионно-плазменных и Лазерных Технологий:

№ ФА-Ф2-Ф094 «Взаимодействие многоатомных частиц с поверхностью твёрдого тела: от равновесных процессов адсорбции и поверхностной ионизации до нелинейных неаддитивных эффектов во вторично-эмиссионных явлениях» (2008–2012); № ФА-Ф2-Ф162 «Взаимодействие многоатомных частиц с поверхностью твёрдого тела» (2012–2016); № АЗ-ФА-Ф168 «Разработка поверхностно-ионизационных методов определения региона производства и принадлежности образцов наркотиков к единой массе» (2012-2014) в соответствии с Республиканской Программой комплексных мер противодействия злоупотребления наркотиками и их незаконного оборота на 2011-2015 гг. п.8: «Внедрение в практику правоохранительных органов комплекса методов, позволяющих определить регион производства и принадлежность образцов наркотиков к единой массе»; № ИЗ-ФА-Ф013 «Разработка термодесорбционной поверхностно-ионизационной технологии высокочувствительного экспрессного

обнаружения синтетических каннабиноидов в курительных смесях и других криминалистических материалах” (2016-2017), в соответствии с Республиканской Программой комплексных мер противодействия злоупотребления наркотиками и их незаконного оборота на 2016-2020 гг. прил.2, п: П-13 в коллаборации с лабораторией ГЭКЦ МВД РУз; №ФА-Атех-2018-17.

Целью работы являлось экспериментальное исследование на поверхностях чистого вольфрама и молибдена, а также на окисленных поверхностях этих тугоплавких металлов нестационарных процессов поверхностной ионизации адсорбированных атомов (двух и многоатомных частиц) в условиях модуляции потока и напряжения и теоретическое рассмотрение диссоциативной поверхностной ионизации двухатомных и многоатомных частиц.

Задачи исследования:

рассмотреть нестационарные процессы диссоциативной поверхностной ионизации органических молекул азотистых оснований в условиях модуляции потока и напряжения;

развить методы модуляции напряжения и потока, усовершенствовать масс-спектрометрическую установку;

экспериментально показать возможность определения кинетических характеристик гетерогенной реакции диссоциации многоатомных молекул на поверхности чистого и окисленного вольфрама и молибдена;

определить основные характеристики: коэффициент поверхностной ионизации β и степень поверхностной ионизации α для радикалов при диссоциативной поверхностной ионизации многоатомных органических молекул азотистых оснований (морфин, кодеин, тебаин и кокаин);

провести экспериментальные определения кинетических характеристик термодесорбции многоатомных молекул и определить константы скорости термодесорбции в виде ионов K^+ и энергии активации термодесорбции E^+ , а также энтропийный множитель C для радикалов;

используя метод модуляции напряжения, определить константы скорости термодесорбции в виде нейтральных частиц K^0 и энергии активации термодесорбции E^0 , а также энтропийный множитель D при диссоциативной поверхностной ионизации многоатомных органических молекул азотистых оснований (морфин, кодеин, тебаин и кокаин);

используя методы модуляции напряжения и потока, в одинаковых экспериментальных условиях определить кинетические характеристики реакции диссоциации многоатомных молекул на поверхности;

оценить потенциалы ионизации эффективно ионизирующихся радикалов при диссоциативной поверхностной ионизации молекул.

Объектом исследования являются щелочно-галоидные соли, наркотические вещества: морфин, кодеин, тебаин, кокаин, а также окисленные вольфрамовые и молибденовые поверхности.

Предметом исследования является диссоциативная поверхностная ионизация молекул в стационарных и нестационарных условиях.

Методы исследования: поверхностно-ионизационная масс-спектрометрия, масс-спектрометрия с ионизацией электронным ударом, термоэлектронная эмиссия, нестационарные методы поверхностной ионизации. При определении энергии активации использована методика кривых Аррениуса.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

экспериментально показано, что метод модуляции напряжения несёт информацию только о кинетических характеристиках термодесорбции атомных частиц – продуктов диссоциации исходных молекул, а методом модуляции потока, в определенных условиях, можно получить информацию о кинетике реакции диссоциации. Теоретически рассмотрен метод модуляции напряжения и потока применительно к диссоциативной поверхностной ионизации многоатомных частиц;

впервые предложен метод прямого определения характеристического времени и энергии активации гетерогенной реакции диссоциации молекул, который основан на исследовании поверхностной ионизации двухатомных и многоатомных молекул методами модуляции напряжения и потока в одинаковых условиях опыта;

впервые экспериментально определены кинетические характеристики диссоциации молекул щелочно-галогидных солей и многоатомных молекул органических соединений различных классов на чистых и окисленных поверхностях вольфрама и молибдена;

установлено, что в случае двухатомных молекул щелочно-галогидных солей, абсолютные величины энергии активации диссоциации этих молекул на металлической поверхности близки к величинам энергии диссоциации соответствующих димерных молекул в свободном пространстве;

предложена модель адсорбции полярных молекул на металлической поверхности, по которой определяющими являются силы кулоновского взаимодействия между молекулой и ее зеркальным отображением;

впервые исследована диссоциативная поверхностная ионизация многоатомных молекул наркотических веществ морфина, кодеина, тебаина и кокаина в стационарных и нестационарных условиях нестационарными методами поверхностной ионизации в единых условиях эксперимента;

впервые экспериментально определены кинетические характеристики гетерогенной реакции диссоциации многоатомных молекул морфина, кодеина, тебаина и кокаина с разрывами $(C - C)_\beta$ и $(C - H)_\beta$;

с использованием соотношения Шоттки оценены потенциалы ионизации радикалов $C_9H_7N^+CH_3$ с m/z 144 и $C_{11}H_{12}ON^+$ с m/z 174 при диссоциации молекул органических соединений различных классов;

используя уравнение Френкеля, определены теплоты сублимации молекул некоторых органических соединений: морфина, кодеина, тебаина и кокаина.

Практические результаты исследования заключается в следующем:

разработана и создана высоковакуумная масс-спектрометрическая установка, позволяющая в единых условиях опытов использовать усовершенствованные методы модуляции потока и модуляции напряжения с контролем адсорбционной однородности адсорбента;

разработан метод модуляции потока с регулируемой частотой и скважностью прерывания, позволяющий экспрессно определить времена жизни непосредственно в процессе эксперимента;

рассмотрены изотермические нестационарные процессы диссоциативной поверхностной ионизации модельных двухатомных молекул щелочно-галоидных солей. Выяснен смысл определяемых каждым из методов кинетических характеристик термодесорбции;

предложены методы контроля состояния ионизирующей поверхности, реализуемые непосредственно в условиях эксперимента применительно к методам модуляции потока и напряжения;

предложен метод определения кинетических характеристик гетерогенной реакции диссоциации молекул;

определены константы скорости и энергии активации гетерогенных реакций диссоциации молекул щелочно-галоидных солей, неизвестные до сих пор, выявлены их зависимости от физико-химических свойств молекулы и термоэмиссионных свойств адсорбента;

определены кинетические характеристики гетерогенной реакции диссоциации многоатомных молекул азотистых оснований, имеющие важное значение не только для гетерогенного катализа, но и для прикладных задач, например, разрабатываемых поверхностно-ионизационных детекторов, предназначенных для чувствительного определения, в том числе наркотиков, пестицидов и других лекарственных препаратов в различных средах, включая биопробы пользователей этих веществ.

Достоверность результатов исследований подтверждается применением методов поверхностно-ионизационной масс-спектрометрии, масс-спектрометрии с ионизацией электронным ударом, подробным и полным анализом условий и статистики экспериментов, использованием высокоточных современных измерительных приборов; полученные экспериментальные результаты обработаны с использованием статистических методов с учётом возможных погрешностей; полученные экспериментальные результаты и сделанные выводы согласуются с данными современных исследований, посвященных изучению механизмов ионизации органических соединений в высоковакуумных средах.

Научная и практическая значимость результатов исследования:

Научная ценность настоящей работы заключается в том, что полученные результаты: средние времена жизни (константы скоростей) термодесорбции частиц в ионном или в нейтральном виде, соответствующие энергии активации и предэкспоненциальные множители, коэффициенты поверхностной ионизации, а также константы скоростей гетерогенной

реакций диссоциации молекул на поверхности, теплоты сублимации, оценённые потенциалы ионизации, их выявленные зависимости от физико-химических свойств молекул и адсорбционные и термоэмиссионные свойства адсорбентов дают очень важную информацию для развития теории взаимодействия атомных и молекулярных частиц с поверхностью твёрдого тела, имеющую не только фундаментальное значение для понимания механизма ионообразования, гетерогенного катализа, но и для принципиальной работы поверхностно-ионизационных детекторов, например, усовершенствование поверхностно-ионизационного спектрометра “Искович-1”, а также для создания ТЭПов (термоэлектронных преобразователей энергии).

Внедрение результатов исследования. Полученные научные результаты при масс-спектрометрических исследованиях диссоциативной поверхностной ионизации многоатомных молекул имидамина, лидокаина, морфина, и других лекарственных и наркотических веществ на поверхности чистого и окисленного вольфрама и молибдена были использованы при выполнении следующих грантов:

результаты диссертационной работы, полученные по определению работы выхода использованных термоэмиттеров и по определению потенциалов ионизации ионизирующихся частиц были использованы при выполнении гранта “Исследование механизма формирования электронной структуры сплавов на основе тугоплавких металлов полученных ионным легированием” в Национальном Университете Узбекистана имени Мирзо Улугбека в 2007-2011 годах под руководством профессора Бурибаева И. (справка № 04/11-8369 Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека от 22 декабря 2022 года). Использование научных результатов позволило усовершенствовать экспериментальных установок, качественно улучшить процессов окисления исследуемых материалов;

результаты диссертационной работы, полученные по кинетическим характеристикам термодесорбции многоатомных частиц на поверхности металлов и их окислов были применены при выполнении гранта МУ-ФЗ-201710271025268 “Исследование кинетики термодесорбции многоатомных молекул органических соединений при их поверхностной ионизации в атмосфере воздуха” выполненной в ИИПиЛТ в 2017-2018 годах. (справка № 2/1255-453 Академии Наук Республики Узбекистана от 6 марта 2023 года). Полученные результаты позволили разработать основы кинетической теории метода “Поверхностно-ионизационный масс-спектрометрии органических соединений”;

результаты диссертационной работы, полученные по кинетическим характеристикам термодесорбции многоатомных частиц на поверхности металлов и их окислов были применены при выполнении грантов УоF-2-6 “Изучение электронно-спектрометрическими методами состава и физических свойств материалов, используемых при изготовлении сверхчувствительных, в том числе солнечных элементов” и УоF-2-02 “Изучение состава и

месторасположение примесных атомов монокристаллических материалов различной природы” выполненных в Техническом университете Ташкента имени И.А. Каримова под руководством Абдувойитова А.А. в 2017-2018 годах (справка № 01/9-14-4529 Ташкентского Технического университета имени Ислама Каримова от 23 декабря 2022 года). Полученные результаты (справка № 01/9-14-4529 Ташкентского Технического университета имени Ислама Каримова от 23 декабря 2022 года). Полученные результаты позволили усовершенствовать экспериментальные установки, качественно улучшить процессы окисления исследуемых материалов.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 21 международных и республиканских конференциях.

Публикация полученных результатов исследований. Полученные по теме диссертации результаты изложены в 33 научных трудах, из них 12 научных статей в рецензируемых журналах, в том числе 5 в иностранных журналах, и 7 статей в республиканских научных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций, 8 тезисов в международных научных конференциях, 13 тезисов в республиканских конференциях, получено два авторских свидетельства по определению контрастности поверхности и по обеспечению быстроты эксперимента.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка опубликованных работ, списка использованной литературы и приложения. Она изложена на 184 страницах и содержит 67 рисунков, а также 19 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность и востребованность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, определены объект, предмет и методы исследования, изложена научная новизна, научно-практическая значимость полученных результатов, обоснована достоверность результатов, приведены краткие сведения о внедрении результатов, апробации работы и структура диссертации.

В первой главе диссертации **«Основные эмиссионные соотношения поверхностной ионизации атомов двухатомных молекул и молекул органических соединений»** на основе анализа литературы показано, что стационарные методы поверхностной ионизации позволяют определить качественные и количественные характеристики, относящиеся к ионизирующимся частицам и поверхности, где могут происходить гетерогенные реакции, такие как работа выхода поверхности и потенциал ионизации ионизирующихся частиц. В настоящее время имеется очень много работ по определению физико-химических свойств многоатомных молекул органических соединений: лекарственных препаратов, пестицидов и наркотических веществ.

Важнейшими характеристиками взаимодействия атомных или многоатомных частиц с поверхностью твердого тела являются кинетические характеристики термической десорбции и гетерогенной реакции диссоциации частиц на поверхности твердого тела. К ним относятся константы скоростей термодесорбции частиц по отношению к десорбции заряженных и нейтральных частиц, величины энергии активации термодесорбции, а также характеристическое время гетерогенной реакции диссоциации на поверхности и соответствующие энергии активации реакции, предэкспоненциальные множители в соответствующих уравнениях непрерывности. В стационарных условиях нельзя получить эти важнейшие кинетические характеристики взаимодействия. Их можно получить с помощью нестационарных условий поверхностной ионизации. При этих исследованиях нестационарность можно создать следующим образом: систему адсорбат – адсорбент каким-либо образом выводят из состояния равновесия и исследуют релаксационный процесс перехода ее в новое равновесное состояние, что позволяет получать уникальную информацию о кинетике гетерогенных процессов. Если процесс ионообразования включает вышеупомянутые стадии, то при определенных условиях с помощью исследования нестационарных процессов можно выделить отдельные этапы, которые приводят к ионному образованию и термодесорбции. Из приведенного обзора вытекает, что, несмотря на достигнутый определённый прогресс в этой области, остается актуальным определение кинетических характеристик термодесорбции и гетерогенной реакции диссоциации на поверхности для понимания механизмов адсорбции, десорбции, ионообразования при поверхностной ионизации, а также для развития ионизационных методов обнаружения и анализа следовых количеств

злоупотребляемых веществ в биологических образцах. Исходя из приведенного литературного обзора и состояния исследований по этой тематике, определен актуальные задачи задач, требующих решения в рамках настоящей диссертационной работы:

1. Не рассмотрены нестационарные процессы диссоциативной поверхностной ионизации наркотических веществ азотистых оснований в условиях модуляции потока и напряжения;
2. Не определены основные характеристики поверхностной ионизации β и α для радикалов, образующихся при диссоциативной ПИ многоатомных органических молекул азотистых оснований: морфина, кодеина, тебаина и кокаина;
3. Не исследованы кинетические характеристики термодесорбции радикалов $C_9H_7N^+CH_3$ с m/z 144, $C_{11}H_{12}ON^+$ с m/z 174 и $C_{12}H_8ON^+$ с m/z 182 образующихся при адсорбции многоатомных молекул: морфина, кодеина, тебаина и кокаина: константа скорости термодесорбции в виде ионов K^+ и энергия активации термодесорбции E^+ , а также энтропийный множитель S нестационарным методом поверхностной ионизации – методом модуляции напряжения;
4. Не исследована возможность определения кинетических характеристик гетерогенной реакции диссоциации многоатомных молекул на поверхности окисленного вольфрама и молибдена;
5. Не показана экспериментально возможность определения кинетических характеристик гетерогенной реакции диссоциации многоатомных молекул на поверхности окисленного вольфрама и молибдена.
6. Не определены константа скорости реакции диссоциации K_i^d или характеристическое время реакции диссоциации $\tau_i^d = \frac{1}{K_i^d}$, энергия активации реакции E^d и энтропийный множитель G^* ;
7. Не проведена оценка потенциалов ионизации эффективно ионизирующихся радикалов;

На основе этих нерешенных проблем была сформулирована цель и задачи данной диссертационной работы.

Во второй главе «**Техника эксперимента и методики исследований**» приведено описание масс-спектрометрических установок и методики проведения экспериментов: масс-спектрометр МХ – 1320, предназначенный для исследовательских и аналитических работ в органической и неорганической химии в стационарных условиях поверхностной ионизации, и общий вид τ – спектрометра экспериментальной установки и схема вакуумных узлов масс-спектрометрической установки. Экспериментальные установки отвечают всем требованиям, предъявляемым к такого рода установкам, которые используются при исследовании поверхностной ионизации как в стационарных условиях, так и в нестационарных условиях. Схема ионного источника и применённой «чёрной камеры» приведены на рисунке 1а и 1б. Также приведены схемы устройств, которые позволяли обеспечить реализацию нестационарных методов поверхностной ионизации:

метода модуляции напряжения и модуляции потока. Для обеспечения получения надёжных результатов эксперимента были использованы метод модуляции напряжения с регулируемым временем и метод определения контрастности эмиссионных свойств поверхности, описание и методы использования которых также приведены в этой главе. Подробно описан режим подготовки термоэмиттеров для исследований кинетических характеристик термодесорбции и гетерогенной реакции диссоциации многоатомных частиц на поверхности.

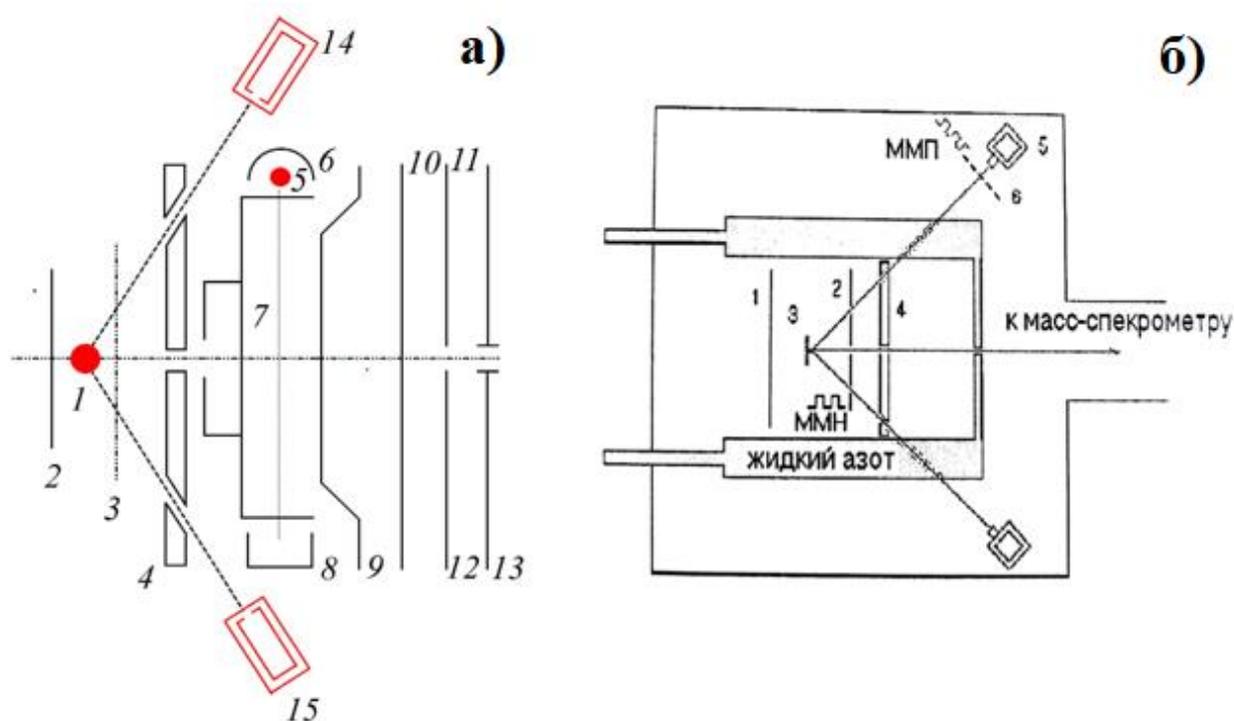


Рисунок 1. а) Источникиионов: 1-эмиттерионов; 2,3-модулирующие электроды; 4- фокусирующие электроды; 5- катод электронной пушки; 6- отражатель; 7-ионизационная камера; 8- цилиндр Фарадея; 9-вытягивающий электрод; 10-13- электроды электронно-оптической системы; 14-15- Кнудсеновские ячейки. б)«Чёрная камера»: 1- 2-модулирующие электроды; 4-фокусирующие электроды; 3- эмиттер ионов; 5- Кнудсеновская ячейка; 6- перекрывающие электроды.

В качестве термоэмиттеров была использованы вольфрам и молибден для диссоциативной поверхностной ионизации щелочно-галогенидных солей, и их оксидов в случае диссоциативной поверхностной ионизации молекул органических соединений. Это связано с тем, что при исследованиях поверхностной ионизации в вакууме, в стационарных условиях были использованы вольфрам и его оксиды, а в детекторах для регистрации и идентификации следовых количеств физиологически активных органических соединений в атмосфере воздуха используются оксиды молибдена и его сплавов. Кроме этого, для того, чтобы обосновать предлагаемую модель, нам необходимо сравнить результаты, полученные на различных поверхностях.

В данной главе приведены режимы подготовки металлических и окисленных вольфрамовых и молибденовых термоэмиттеров для исследования диссоциативной поверхностной ионизации молекул щелочно-галогидных солей и органических соединений, а также режимы окисления W и Mo. Окисление осуществлялось в высоковакуумном приборе двумя методами: термическим окислением и бомбардировкой ионами O_2^+ с энергией $E_0 \leq 5$ кэВ. Пушка газовых ионов состоит из источника O_2 , нити накала, анода, системы диафрагм и фокусирующей системы (рис.2). В режиме термического окисления кислород с давлением $P_{O_2} \approx 5 \cdot 10^{-3}$ Па через эту систему прямо попадает на поверхность мишени (молибден) нагреваемой до температуры $T = 950$ К. Толщина плёнки зависит от времени окисления. Однородное окисление наблюдалось начиная с толщины 25-30 Å.

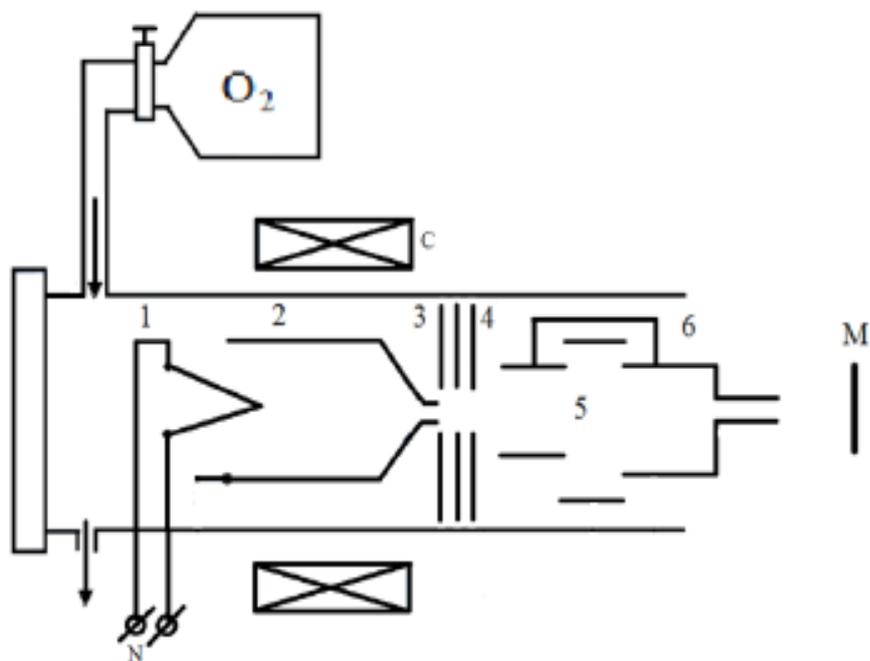


Рисунок 2. Пушка газовых ионов: 1 - нить накала; 2 - анод; 3 –система диафрагм; 4 - 6 - фокусирующая система.

В случае получения плёнок Mo O₃ ионной бомбардировкой ионы кислорода были получены путём ионизации O₂ бомбардировкой электронами с энергией $E_0 \approx 50 - 70$ эВ. Испускаемые катодом, ускоряемые электрическим полем «катод-анод», электроны под действием магнитного поля соленоида движутся по спиралеобразной кольцевидной траектории, и эффективно ионизируют молекулы кислорода. Эти ионы ускоряются, фокусируются и попадают в центр мишени. Так как энергия электронов была ~ 50 эВ, вероятность образования многократно ионизованных ионов O₂ мала. Диаметр пучка, падающего на мишень, можно было регулировать от ~ 3 до ~ 10 мм, а плотность тока O₂⁺ от $5 \cdot 10^{-7}$ до 10^{-3} А·см⁻². Измеренные значения фото- и термоэлектронной работы выхода составляли 6.8 и 6.4 эВ соответственно при толщине окисла 90 Å. Для установления оптимальных режимов (давление кислорода, температура и время прогрева) получения нано

плёнок MoO_3 проведены следующие исследования. Сначала чистый Mo (111) окислялся при различных T в течение 30 мин в кислородной среде с $P_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ (рис. 3). Перед каждым циклом окисление Mo обезгаживался при $T=1800$ в течение 1 часа. Из рис. 3 видно, что Mo максимально окисляется в интервале температур $T \approx 700\text{-}1000 \text{ К}$. В интервале $T=1100\text{-}1200 \text{ К}$ Mo частично окисляется, а при $T \geq 1300 \text{ К}$ практически не окисляется. Наши дальнейшие исследования показали, что в интервале $T \approx 500\text{-}800 \text{ К}$ в оже-спектрах электронов обнаруживаются пики характерные для нестехиометрических оксидов MoO_x ($x \approx 1\text{-}4$), при $T 750\text{-}800 \text{ К}$ преимущественно обнаруживаются пики MoO_4 , при $T 850\text{-}900 \text{ К}$ – пики MoO_3 а при $T \approx 1000\text{-}1100 \text{ К}$ – пики MoO_2 .

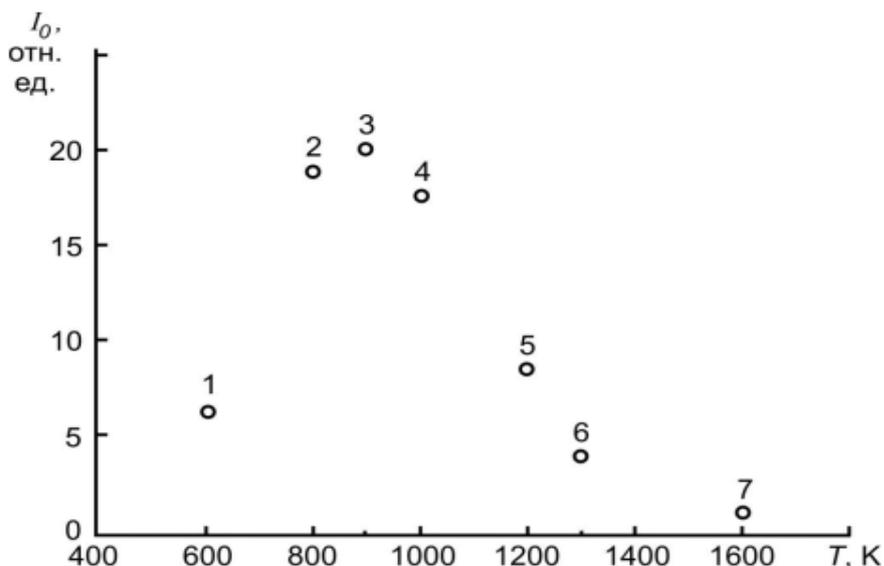


Рисунок 3. Изменение концентрации кислорода на поверхности образцов Mo при прогреве в атмосфере кислорода $P_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$.

В таблице 1. приведены значения фото- и термоэлектронной работы выхода ($e\Phi$ и $e\varphi$) для MoO_3 , полученные термическим окислением и ионной бомбардировкой. Аналогичным образом получен оксид вольфрама с составом WO_3 на поверхности. При этом подложки выдерживались при $T \approx 1000 \text{ К}$.

Таблица 1.

Значения $e\Phi$ и $e\varphi$ для пленок MoO_3 с толщиной $d = 90 \text{ \AA}$

	Термическое окисление	Ионная имплантация
$e\Phi$, эВ	7,8	8,1
$e\varphi$, эВ	6,2	6,4

Вакуум в камере источника во время измерений был не хуже 10^{-6} Па с парциальными давлениями активных газов $P < 10^{-8} \text{ Па}$. В конце главы приведены основные выводы.

В третьей главе «Исследование кинетических характеристик десорбции атомных и многоатомных частиц методом модуляции»

напряжения» приведены экспериментальные результаты исследования поверхностной ионизации многоатомных молекул ацетилхолина на поверхности окисленного вольфрама в стационарных условиях поверхностной ионизации. Это было сделано с целью экспериментального подтверждения диссоциативной поверхностной ионизации многоатомных частиц по правилам ионообразования органических соединений. Полученные результаты показали, что поверхностно-ионизационная масс-спектрометрия позволяет с высокой чувствительностью и селективностью обнаруживать и качественно анализировать микроколичества ацетилхолина в различных смесях. Для количественного анализа всегда требуется калибровка. В этой главе был рассмотрен ММН применительно к диссоциативной поверхностной ионизации многоатомных частиц. Решено уравнение непрерывности поверхностной концентрации в случае диссоциативной поверхностной ионизации многоатомных частиц применительно к методу модуляции напряжения. Приведены экспериментальные результаты диссоциативной поверхностной ионизации молекул морфина, кодеина, тебаина и других многоатомных частиц. Структурная формула кодеина приведена на рисунке 4.

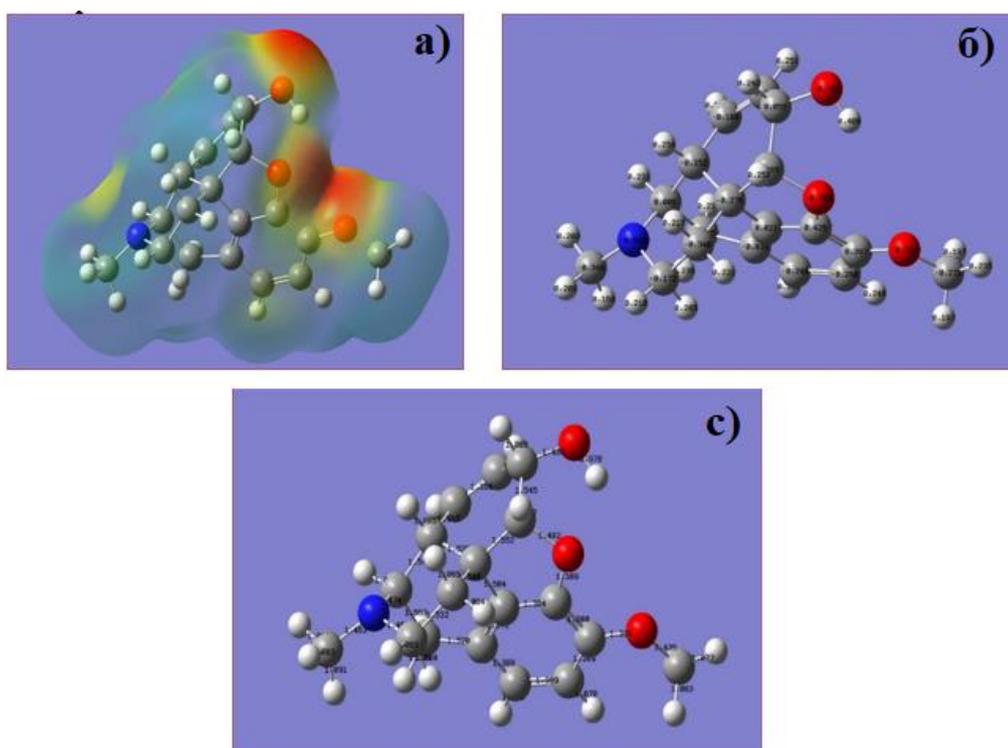


Рисунок 4. Структурная формула кодеина: а) структура; б) заряды; с) длина связей.

Квантово-химические вычисления молекул были произведены на базисном приложении 6-31g (d, p), которое является базисом методов Groundstate, DFT, Undistracted и B3LYP пакетной программы Gaussian 09W. В качестве вспомогательной программы были использованы программные пакеты Avogadro1.2.0, GaussView 6.0.16 и HyperChemical.

Нами были проведены эксперименты по определению кинетических характеристик взаимодействия многоатомных частиц на поверхностях окисленного вольфрама и молибдена в условиях нестационарности, то есть по определению кинетических характеристик термодесорбции молекул морфина, кодеина, тебаина и кокаина методом модуляции напряжения. Масс-спектр, который был получен при поверхностной ионизации молекул кодеина приведен на рис 5.

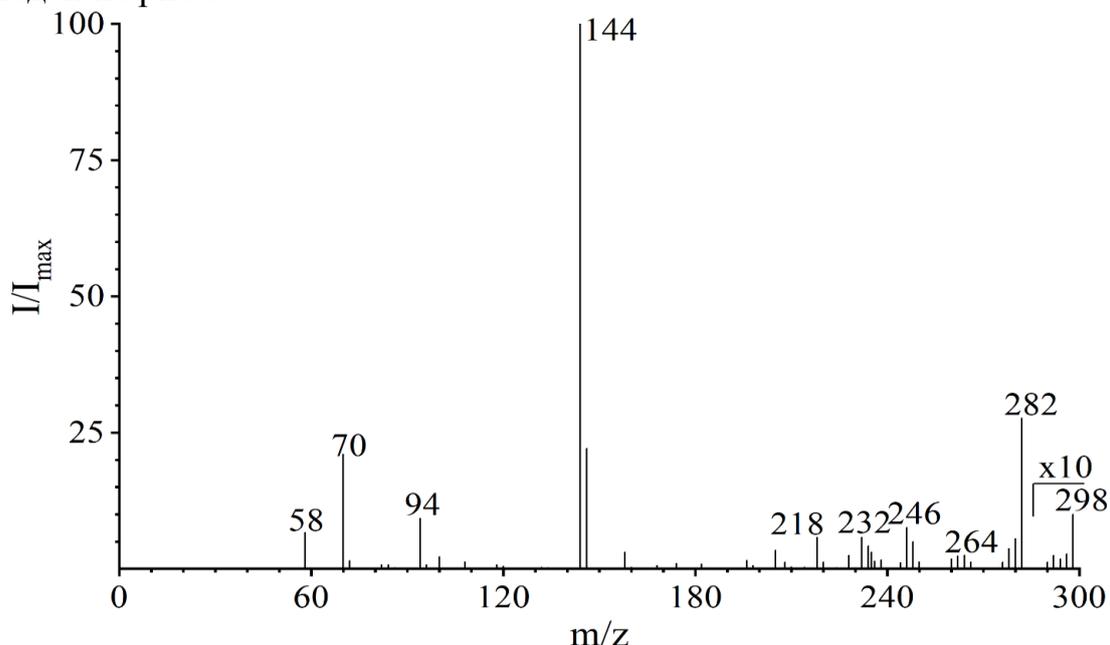


Рисунок 5. Масс- спектр ПВИ кодеина при адсорбции на поверхности окисленного вольфрама ($T_s = 1000$ К).

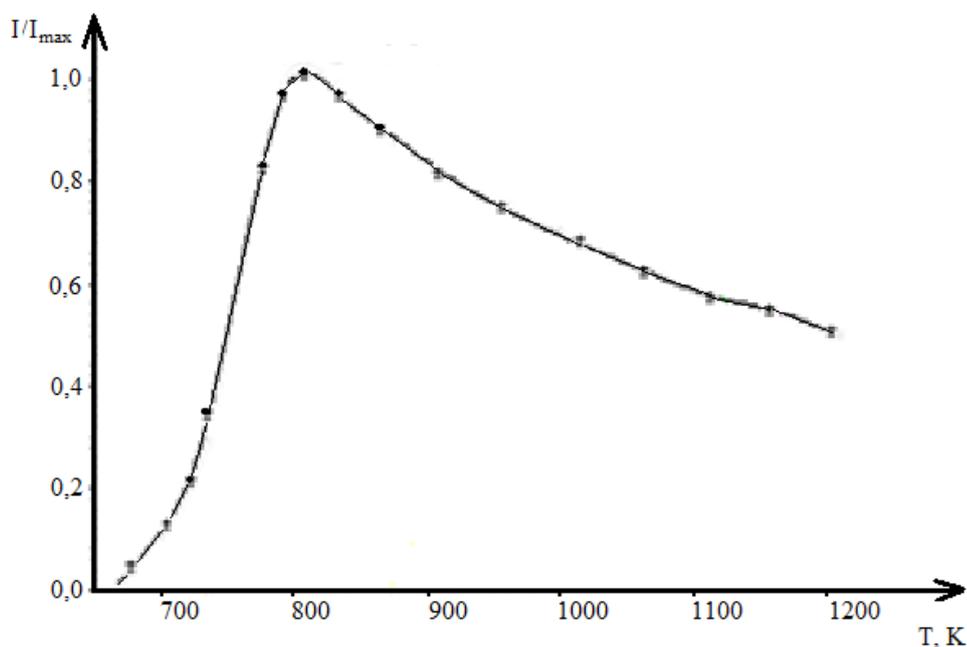


Рисунок 6. Температурная зависимость тока радикала $C_9H_7N^+CH_3$ (m/z 144) на поверхности окисленного вольфрама.

Затем, после анализа масс-спектров, то есть после выяснения эффективной ионизации продуктов гетерогенной реакции диссоциации

исследованных молекул, мы, для определения диапазонов температур, сняли температурные зависимости исследуемых молекул, зависимости которых приведены на рис.6.

После приступили к изучению кинетических характеристик взаимодействия. На рис 7 приведены типичные зависимости $\ln \Delta i_i(t) = f(t)$, полученные методом модуляции напряжения. Видно, что при всех температурах экспериментов полученные результаты хорошо аппроксимируются прямыми линиями и позволяют по наклону графиков $\ln \Delta i_i(t) = f(t)$ рассчитывать средние времена жизни $\tau_i(T) = \frac{1}{K_i(T)}$

обусловленные процессами диссоциативной поверхностной ионизации при адсорбции многоатомных молекул морфина, кодеина, тебаина и кокаина на поверхности окисленного вольфрама. Определив по осциллограмме начальный всплеск i_{max} и величину стационарного тока i_0 , по формуле

$$\beta = \frac{i_{max} - i_0}{i_{max}} = \frac{\Delta i_{max}}{i_{max}}$$

при каждой температуре были определены коэффициенты поверхностной ионизации β_i . Коэффициент ПВИ, который зависит от температуры, составлял $0,70 \div 0,86$ в интервале температур эксперимента. Необходимо отметить, что температурный интервал в нашем случае оказался небольшим, то есть ($\Delta T \sim 60 \div 70 K$), существенно меньшим, чем при адсорбции более легких молекул на окислах вольфрама. Это можно объяснить тем, что диссоциация многоатомных частиц приводит к отравлению эмиттера. Полученные значения коэффициента поверхностной ионизации подтверждает данное объяснение.

По зависимостям $\ln \Delta i_i(t) = f(t)$ были определены константы скоростей $K_i(T)$ или средние времена жизни частиц на поверхности при каждой температуре эмиттера.

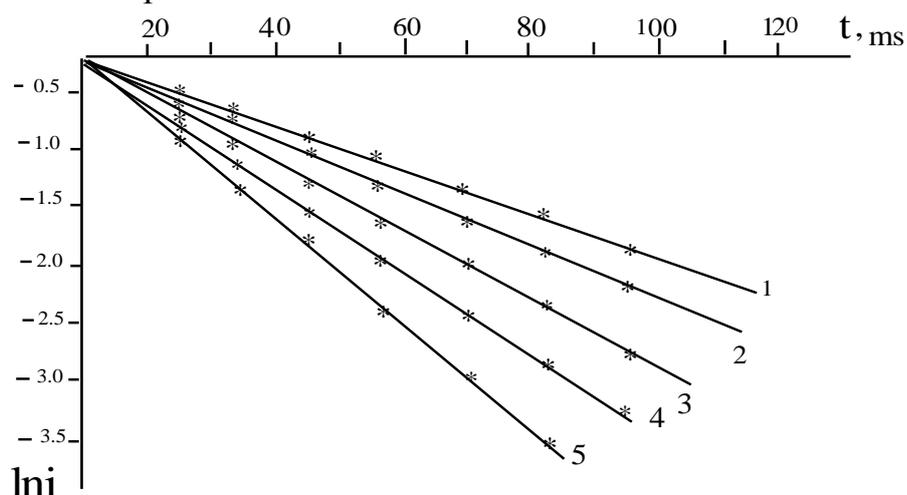


Рисунок 7. Зависимости $\ln i_i(t) = f(t)$ при адсорбции молекул кодеина в методе модуляции напряжения.

Полученные результаты для некоторых исследуемых радикалов приведены в таблице 2. Используя полученные результаты для констант

скоростей термодесорбции $K_i(T)$, а также по токам ионизации, были рассчитаны при этих же температурах коэффициенты поверхностной ионизации β_i , которые для каждого исследованного вещества приведены в таблице 2. Затем по определённым значениям констант скорости термодесорбции, используя коэффициент поверхностной ионизации, были построены зависимости Аррениуса, то есть графики $lg\beta_i(T)K_i(T) = f(5040/T)$ и $lg[1 - \beta_i(T)]K_i(T) = f(5040/T)$ (Рис.8-9). По графикам Аррениуса (по тангенсу угла) были вычислены кинетические характеристики термодесорбции атомов и ионов радикалов $C_9H_7N^+CH_3$ с m/z 144 при адсорбции молекул кодеина, для радикалов $C_{11}H_{12}ON^+$ с m/z 174 при адсорбции молекул тебаина и для радикалов $C_{12}H_8ON^+$ с m/z 182 при адсорбции молекул кокаина, а также соответствующие предэкспоненциальные множители в кинетическом уравнении непрерывности.

Таблица 2.

Результаты экспериментального определения средней жизни радикала $C_9H_7N^+CH_3$ с m/z 144 при диссоциативной поверхностной ионизации молекул кодеина методом модуляции напряжения

№	T, K	$\frac{5040}{T}$	$\tau_{MMH}, \times 10^{-3} s$	K_{MMH}, s^{-1}	$\ln K_{MMH}$
1	720	7.0	90	11,1	2,4
2	730	6.9	70,4	13,5	2,6
3	742	6.79	50,4	18,5	2,92
4	757	6.65	44,3	22,7	3,1
5	770	6.54	36,1	27,7	3,3
6	780	6.46	30,24	33,07	3,5
7	788	6.39	20,2	49,5	3,9

Полученные результаты в пределах экспериментальных ошибок соответствуют результатам, полученным другими авторами и нами при диссоциативной поверхностной ионизации тех же радикалов при адсорбции других азотосодержащих органических соединениях с меньшим числом атомов. Полученные результаты приведены в таблице 3. Экспериментально исследована диссоциативная поверхностная ионизация многоатомных молекул морфина кодеина, тебаина и кокаина в условиях метода модуляции напряжения. Результаты показали, что релаксационные процессы могут быть аппроксимированы экспоненциальными функциями и спад ионного тока определяется кинетикой термодесорбции ионов. Полученные значения

констант скоростей K^+ и энергии активации E^+ для термодесорбции ионов $C_9H_7N^+CH_3$ с m/z 144 при адсорбции молекул морфина, кодеина и ионов $C_{11}H_{12}ON^+$ с m/z 174 при адсорбции молекул тебаина хорошо согласуются между собой и с результатами, полученными для десорбции тех же ионов при адсорбции других молекул. Это подтверждает одно из основных условий равновесного процесса ПВИ – степень α (коэффициент β) ПВИ одних и тех же частиц на одной и той же поверхности эмиттера одинакова и не зависит от способа и истории образования частиц на поверхности эмиттера.

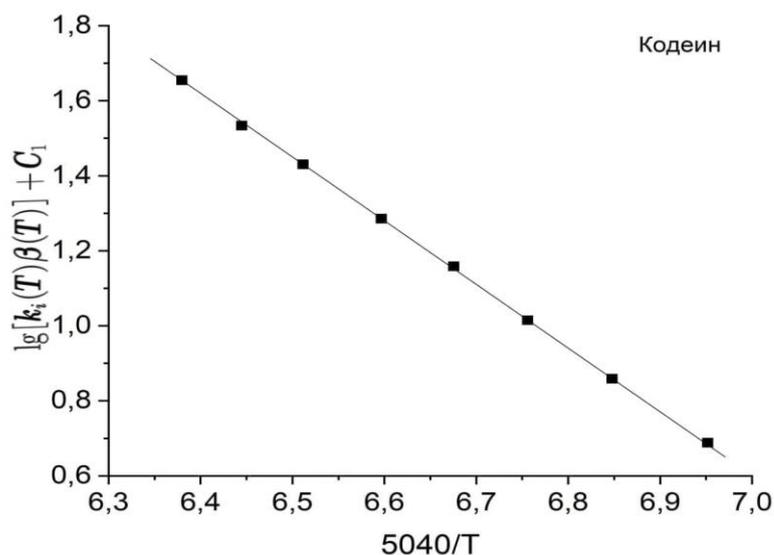


Рисунок 8. Зависимость $\lg[K(T) \cdot \beta(T)] = f\left(\frac{5040}{T}\right)$ при ионизации молекул кодеина для радикалов $C_9H_7N^+CH_3$ (m/z 144) в условиях модуляции напряжения.

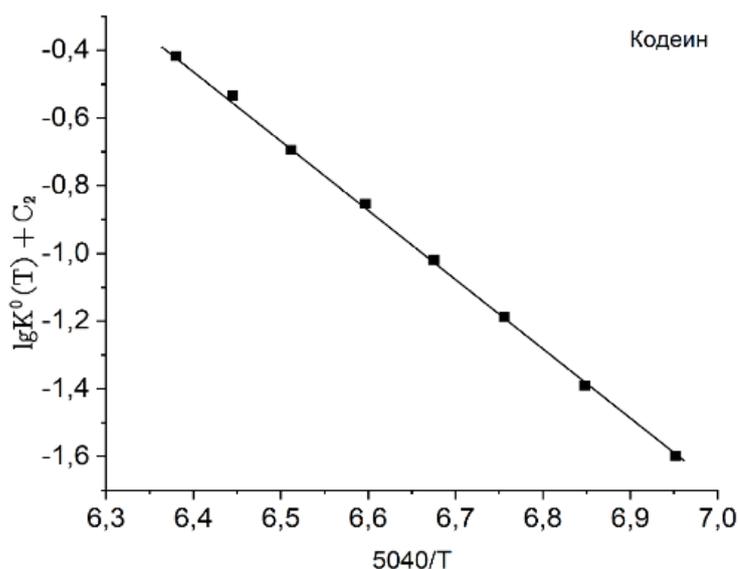
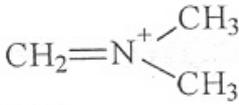
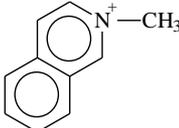
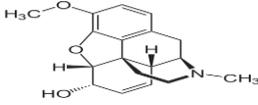
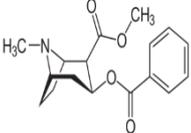


Рисунок 9. Зависимость $\lg[1 - \beta(T)] \cdot K(T) / \beta_i(T) = f\left(\frac{5040}{T}\right)$ при ионизации молекул кодеина для радикалов $C_9H_7N^+CH_3$ (m/z 144) в условиях модуляции напряжения.

Таблица 3.

Результаты экспериментальных определений кинетических характеристик термодесорбции для радикалов $C_9H_7N^+CH_3$ с m/z 144, $C_{11}H_{12}ON^+$ с m/z 174 и $C_{12}H_8ON^+$ с m/z 182 при диссоциативной ПИ молекул морфина, тебаина, кодеина и кокаина на поверхности окисленного вольфрама методом модуляции напряжения.

Вещества	Десорбирующиеся ионы	Диапазон температуры (К)	E^+e V	$Lg C$	E^0 eV	lgD	β^+
Тебаин $C_{18}H_{21}O_3N$ ($m/z=311$)		730-788	1.75	12.1	2.05	13.2	0.72
Морфин $C_{17}H_{19}NO_3$ ($M=285$)		725-790	1.60	12.4	1.9	13.0	0.72
Кодеин $C_{18}H_{21}NO_3$ ($m/z=289$)		725-790	1.60	12.5	2.0	13.0	0.82
Кокаин ($m/z=303$)		720-770	1.85	12.6	2.12	13.1	0.62

*Средняя квадратичная ошибка при измерении E составляет $\pm 0.1 eV$, для lgX составляет $\pm 1,0$.

В четвертой главе «Исследование кинетических характеристик десорбции атомных и многоатомных частиц методом модуляции потока» приведены результаты экспериментального определения кинетических характеристик термодесорбции ионов – продуктов гетерогенной реакции диссоциации органических молекул методом модуляции потока. Решено уравнение непрерывности поверхностной концентрации в случае диссоциативной поверхностной ионизации многоатомных частиц применительно к методу модуляции потока. Для получения продуктов гетерогенной реакции диссоциации молекул органических соединений с разрывом $C - C$ и $C - H$ связи на поверхности окисленных вольфрамовых и молибденовых поверхностях были выбраны молекулы морфина $C_{17}H_{19}NO_3$ с m/z 285, кодеина $C_{18}H_{21}O_3N$ с m/z 289, тебаина $C_{19}H_{21}O_3N$ с m/z 311 и $C_{17}H_{21}NO_4$ с m/z 303 кокаина при адсорбции которых образуются на поверхности радикалы $C_9H_7N^+CH_3$ с m/z 144, $C_{11}H_{12}ON^+$ с m/z 174 и $C_{12}H_8ON^+$ с m/z 182, так как значения диссоциативной поверхностной ионизации этих

органических соединений были изучены в условиях модуляции напряжения и в стационарных условиях.

После того как был выяснен температурный диапазон измерений, нами были проведены эксперименты по определению кинетических характеристик взаимодействия многоатомных частиц на поверхностях окисленного вольфрама и молибдена в условиях нестационарности, то есть по определению кинетических характеристик термодесорбции молекул морфина, кодеина, тебаина и кокаина методом модуляции потока.

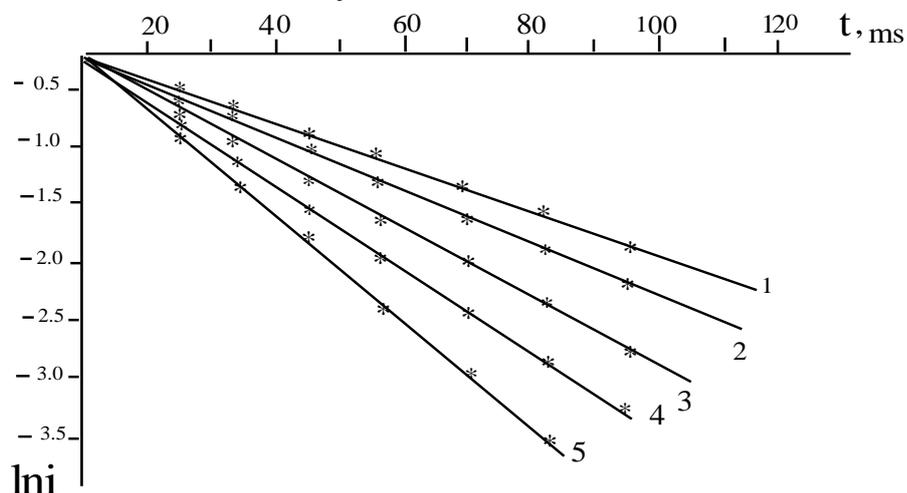


Рисунок 10. Зависимости $\ln \Delta i(t) = f(t)$ при адсорбции молекул морфина в методе модуляции потока.

Таблица 4.

Результаты экспериментальных определений характеристического времени гетерогенной реакции диссоциации молекул кодеина для радикала $C_{11}H_{12}ON^+ m/z 174$

№	T, K	$\frac{5040}{T}$	$\tau_{ММП}, \times 10^{-3} s$	$K_{ММП}, s^{-1}$	$\ln K_{ММП}$
1	720	7.0	184,3	5,4	1,68
2	730	6.9	150,2	6,65	1,89
3	742	6.79	125,34	7,9	2,06
4	757	6.65	102,6	9,7	2,27
5	770	6.54	82,4	12,1	2,49
6	780	6.46	75,5	13,3	2,58
7	788	6.39	50,8	19,7	2,98

На рис.10 приведены типичные зависимости $\ln \Delta i(t) = f(t)$, полученные методом модуляции потока. Видно, что при всех температурах полученные результаты хорошо аппроксимируются прямыми линиями и

позволяют по наклону графиков $\ln \Delta i_i(t) = f(t)$ рассчитывать средние времена жизни $\tau_i(T) = \frac{1}{K_i(T)}$, обусловленные процессами диссоциативной поверхностной ионизации при адсорбции многоатомных молекул морфина, кодеина, тебаина и кокаина на поверхности окисленного вольфрама. Как и в случае метода модуляции напряжения при каждой температуре, определив по осциллограмме начальный всплеск i_{max} и величину стационарного тока i_0 , были определены коэффициенты ионизации β .

Используя полученные результаты для констант скоростей термодесорбции $K_i(T)$ (таб.4) и по зависимостям $\ln \Delta i_i(t) = f(t)$, а также по рассчитанным при различных температурах коэффициента ионизации β_i^* (таб.4.) были построены зависимости Аррениуса $\lg \beta_i(T) K_i(T) = f\left(\frac{5040}{T}\right)$.

Типичные зависимости Аррениуса для ионов радикалов $(CH_3)_2NCH_2$ и $(C_2H_5)_2N^+ = CH_2$ при диссоциативной ПИ многоатомных молекул кодеина в условиях метода модуляции потока приведены на рис 11.

По графикам Аррениуса были вычислены кинетические характеристики термодесорбции атомов и ионов радикалов $C_9H_7N^+CH_3$ с m/z 144 при адсорбции молекул морфина и кодеина, для радикалов $C_{11}H_{12}ON^+$ с m/z 174 при адсорбции молекул тебаина и для радикалов $C_{12}H_8ON^+$ с m/z 182 при адсорбции молекул кокаина, а также соответствующие предэкспоненциальные множители в кинетическом уравнении непрерывности. Экспериментальные результаты, полученные при диссоциативной поверхностной ионизации молекул в условиях модуляции потока на поверхности окисленного вольфрама приведены в таблице 5.

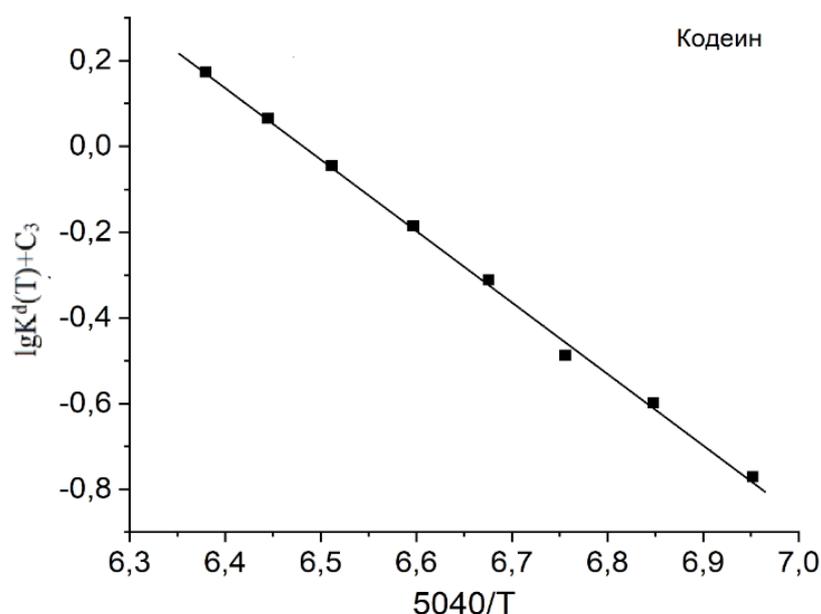
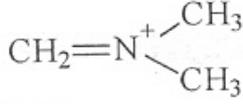
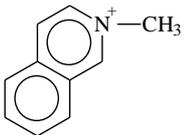
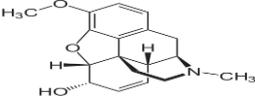
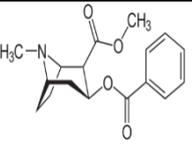


Рисунок 11. Зависимость $\lg[K(T) \cdot \beta(T)] = f\left(\frac{5040}{T}\right)$ при ионизации молекул кодеина для радикалов $C_{11}H_{12}ON^+$ с m/z 144 в условиях метода модуляции потока.

Таблица 5.

Результаты экспериментальных определений кинетических характеристик термодесорбции для радикалов $C_9H_7N^+CH_3$ с m/z 144, $C_{11}H_{12}ON^+$ с m/z 174 и $C_{12}H_8ON^+$ с m/z 182 при диссоциативной ПИ молекул морфина, тебаина, кодеина и кокаина на поверхности окисленного вольфрама ММП.

Вещества	Десорбирующиеся ионы	Диапазон температуры (К)	E^d eV	$\lg G$	β^+
Тебаин $C_{18}H_{21}O_3N$ ($m/z=311$)		730-788	1.54	10.1	0.72
Морфин $C_{17}H_{19}NO_3$ ($M=285$)		725-790	1.35	10.8	0.72
Кодеин $C_{18}H_{21}NO_3$ ($m/z=289$)		725-790	1.65	10.7	0.68
Кокаин ($m/z=303$)		720-770	1.63	10.6	0.62

*Средняя квадратичная ошибка при измерении E составляет ± 0.1 eV, для $\lg X$ составляет ± 1.0 .

В конце главы приведены основные выводы.

Пятая глава «**Кинетические характеристики гетерогенной реакции диссоциации двухатомных и многоатомных частиц**» посвящена исследованию гетерогенной реакции диссоциации молекул. Как было отмечено в главе 3, в условиях модуляции электрического поля у поверхности эмиттера как в случае атомных потоков, так и в случае диссоциативной поверхностной ионизации многоатомных частиц по зависимостям $\ln i_j(t) = f(t)$ или $\ln \delta i_j(t) = f(t)$ определяют константы скорости термодесорбции частиц или средние времена жизни частиц на поверхности эмиттера, а по зависимостям Аррениуса – соответствующие энергии активации исследуемых частиц. В условиях модуляции потока зависимость ионного тока от времени десорбции несколько иная – в этом случае, как при ионизации атомных

потоков, так и при диссоциативной поверхностной ионизации молекул нарастание и спад ионного тока симметричны. Но необходимо отметить, что при ионизации молекулярных потоков, в отличие от атомных потоков, в общем случае спад ионного тока не является экспоненциальной функцией, скорость спада ионного тока зависит от всех процессов, приводящих к убыли молекул и образующихся частиц при гетерогенной реакции диссоциации молекул на поверхности. Если получаемые в опытах зависимости $\ln i_j(t) = f(t)$ или $\ln \delta i_j(t) = f(t)$ линейны, то это свидетельствует о том, что в выражениях для концентрации образующихся частиц $n_j(t)$ лимитирующую роль играет один из входящих в этих уравнений членов. Если в экспериментах получим экспоненциальную зависимость, то можно выделить следующие два случая:

1. Если $K(T) \ll K_j(T)$, то есть $\tau(T) \gg \tau_i(T)$, то в этом случае решение уравнения непрерывности поверхностной концентрации имеет следующий вид:

$$n_i(t) \cong n_{0i} \exp[-K(T)(t)]$$

и по изменению во времени тока ионов i -частиц определяют вероятность убыли и среднее время жизни на эмиттере самих молекул, из которых они образуются, а не вероятность убыли i -тых частиц. Что интересно, в принципе $K(T)$ можно получать и в отсутствии токов молекулярных ионов, так как, величины $K(T)$ и $K_j(T)$ входят в показатели степени экспоненты, то для реализации данного случая достаточно, чтобы $K(T)$ было бы меньше $K_j(T)$ всего в 3-5 раза, такая возможность схематически изображена на рис.12б.

2. Если $K(T) \gg K_j(T)$, то есть $\tau(T) \ll \tau_i(T)$ то в этом случае решение уравнения непрерывности будет:

$$n_i(t) \cong n_{0i} \exp[-K(T)(t)] + n_{0i} \exp[-K_i(T)(t)]$$

В этом случае по релаксации ионного тока i - частиц находят только вероятность убыли или среднее времена жизни именно i - частиц (рис.12 в).

Для того, чтобы ответить на вопрос, какие величины можно определить по зависимостям $\ln i_j(t) = f(t)$ в этом случае и можно ли отнести их к радикалам или молекулам и при каких условиях, необходимы дополнительные сведения. Например, если можно найти $K_j(T)$ по крайней мере для двух видов частиц, образующихся при ионизации молекул, то скорее всего они относятся к величине убыли $K(T)$ молекул, если $K_j(T)$ и $K(T)$ совпадают; при сильном отличии $K_1(T)$ от $K_2(T)$ большую величину разумно отнести к соответствующему типу частиц. При этом для меньшей частицы этот вопрос остаётся открытым, то есть неопределённость сохраняется. Были рассмотрены полученные результаты по определению средних времен жизни частиц (или констант скорости термодесорбции) на поверхности окисленного вольфрама и молибдена в условиях метода модуляции напряжения и потока (рисунки 7 и 10, а также таблицы 2 и 4).

В методе модуляции напряжения всплески ионных токов наблюдались при адсорбции всех исследованных органических молекул. Однако, эти всплески токов наблюдались только в узком температурном интервале $\Delta T = (60 \div 80)K$. Но следует ещё раз отметить, что в этом интервале температур временные зависимости тока ионов были экспоненциальными и изменялись только при изменении температуры. При постоянной температуре результаты были повторяемые. Кроме того, во всех случаях токи молекулярных ионов были намного меньше, чем токи ионов продуктов гетерогенной реакции диссоциации молекул, то есть исследуемых радикалов.

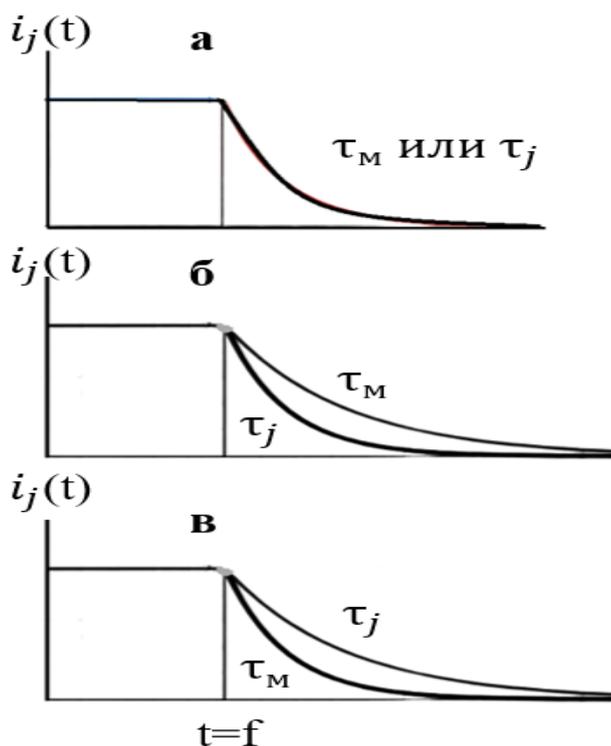


Рисунок 12. Зависимости $i_i(t) = f(t)$ при адсорбции молекул в условиях модуляции потока: а) спад ионного тока при адсорбции молекул; б) в случае, когда время жизни молекул больше чем времена жизни i -тых частиц, то есть когда $\tau_M > \tau_i$ то по скорости спада ионного тока определяют τ_M ; в) если $\tau_M < \tau_i$ то по скорости изменения ионного тока определяется τ_i .

Из полученных результатов по определению времени жизни частиц ММП видно, что во всем температурном интервале полученные средние времена жизни $\tau_{ММП} = \frac{1}{K_{ММП}}$ в 3÷5 раза больше, чем времена, определенные в

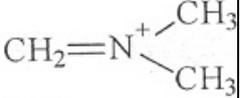
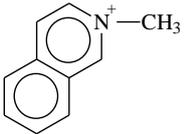
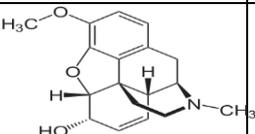
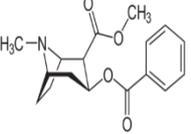
ММН $\tau_{ММН} = \frac{1}{K_{ММН}}$, спад ионного тока радикалов $C_9H_7N^+CH_3$ с m/z 144,

$C_{11}H_{12}ON^+$ с m/z 174 и $C_{12}H_8ON^+$ с m/z 182 в случае метода модуляции потока экспоненциальный. Это говорит о том, что один из процессов являются лимитирующими (либо время жизни частиц на поверхности, либо характеристическое время гетерогенной реакции диссоциации молекул на

поверхности). Это свидетельствует о том, что в эксперименте имеет место, как следует из рассмотрения $n_i(t) \sim A \exp[-K_M(T)t] + B \exp[-K_i(T) \cdot t]$ случай $I_i(t) \sim n_i(t) \sim A \exp[-K_M(T) \cdot t]$ когда $\tau_M \gg \tau_i$ ($K_M \ll K_i$). Поэтому в методике модуляции потока скорость релаксационного процесса определяется более медленным этапом в ионнообразовании, и учитывая, что в обоих случаях графики зависимости $\ln \Delta i(t) = f(t)$ линейны, полученные результаты в методе модуляции потока можно отнести к величине $\tau_d = \frac{1}{K_M^d}$ в адсорбированном слое.

Таблица 6.

Результаты экспериментальных определений кинетических характеристик термодесорбции и гетерогенной реакции диссоциации для радикалов $C_9H_7N^+CH_3$ с m/z 144, $C_{11}H_{12}ON^+$ с m/z 174 и $C_{12}H_8ON^+$ с m/z 182 при диссоциативной ПИ молекул морфина, тебаина, кодеина и кокаина на поверхности окисленного вольфрама.

Вещество	Десорбирующиеся ионы	Диапазон температуры (К)	E^+ eV	Lg C	E^d eV	lgG	E^0 eV	lgD	β^+
Тебаин $C_{18}H_{21}O_3N$ ($m/z=311$)		730-788	1.75	12.1	1.54	10.1	2.05	13.2	0.72
Морфин $C_{17}H_{19}NO_3$ ($M=285$)		725-790	1.60	12.4	1.35	10.8	1.9	13.0	0.72
Кодеин $C_{18}H_{21}NO_3$ ($m/z=289$)		725-790	1.70	12.5	1.65	10.7	2.10	13.0	0.68
Кокаин ($m/z=303$)		720-770	1.85	12.6	1.63	10.6	2.12	13.1	0.62

*Средняя квадратичная ошибка при измерении E составляет ± 0.1 eV, для lgX составляет ± 1.0 .

Поэтому для осмысления полученных результатов провели сравнения с результатами, полученными методом модуляции напряжения. На рисунке 13 приведены зависимости Арениуса полученные для радикалов при диссоциативной поверхностной ионизации молекул кодеина в единых

экспериментальных условиях методами модуляции потока и напряжения. Видно, что получаемые энергии активации термодесорбции действительно отличаются друг от друга. По таблицам 2 и 4 также было видно, что характеристические времена полученные обоими методами также отличаются, поэтому мы по рассмотрению полученных значения методом модуляции потока отнесли к гетерогенным реакциям диссоциации молекул на поверхности.

В таблицах 6 и 7 приведены обобщенные результаты определений кинетических характеристик для частиц, образующихся на поверхности чистого вольфрама и молибдена, а также на поверхности их окислов при адсорбции некоторых молекул органических соединений.

Из полученных результатов для диссоциативной поверхностной ионизации исследуемых молекул можно увидеть, что энергии активации гетерогенной реакции диссоциации имеют значения от 1.35 до 1.9 эВ.

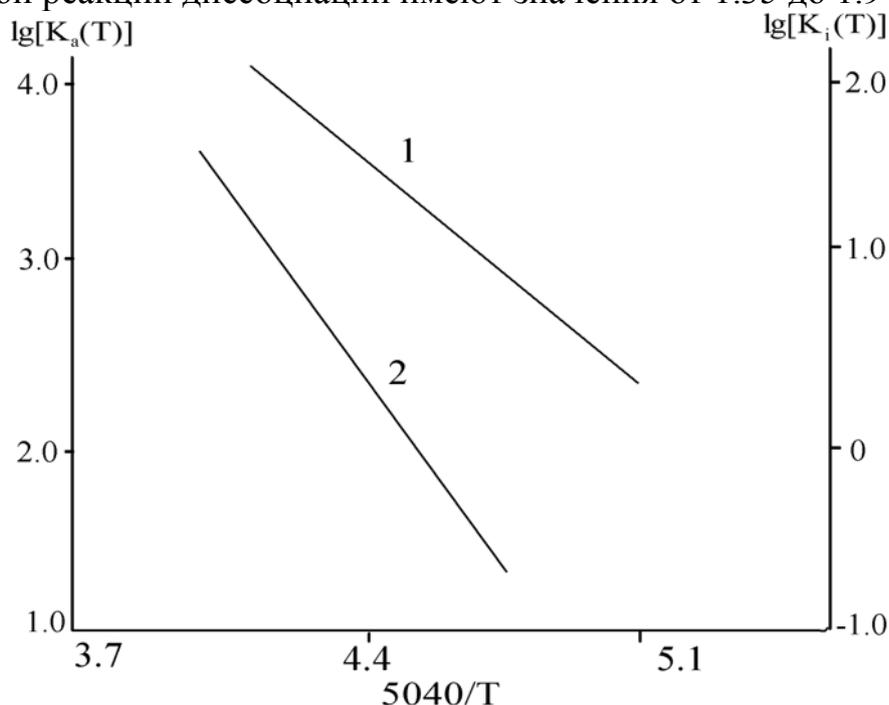


Рисунок 13. Зависимости Аррениуса полученные методом модуляции потока (1) и методом модуляции напряжения(2).

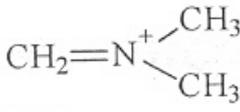
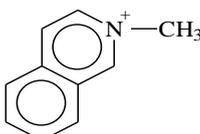
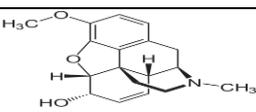
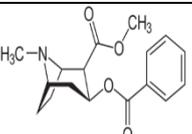
Эти значения по сравнению с энергией диссоциации молекул в свободном пространстве на величину 2.5÷4.0 эВ. Соответственно, скорость реакции диссоциации этих молекул на поверхности при $T \approx 1000$ К может превосходить скорость их диссоциации в свободном пространстве при той же температуре в порядке 10^{10} раз. Полученные результаты в пределах экспериментальных ошибок ($\pm 0.1 \div 0.3$ эВ) совпадают с результатами энергии диссоциации димерных молекул в свободном пространстве. На основе полученных результатов была предложена электростатическая модель реакции диссоциации молекул на металлических поверхностях (рис.14). Энергию связи молекулы с подложкой определим следующим образом:

$$E_{св} = E_d^S + L_R^+ + L_R^-$$

где E_{CB} – энергия, затрачиваемая для образования из адсорбированной молекулы двух невзаимодействующих заряженных частиц в пространстве. С другой стороны, учёт только Кулоновских сил, выражение для энергии связи будет иметь следующий вид:

Таблица 7.

Результаты экспериментальных определений кинетических характеристик термодесорбции для радикалов $C_9H_7N^+CH_3$ с m/z 144, $C_{11}H_{12}ON^+$ с $m/z=174$ и $C_{12}H_8ON^+$ с m/z 182 при диссоциативной ПИ молекул морфина, тебаина, кодеина и кокаина на поверхности окисленного молибдена.

Вещества	Десорбирующиеся ионы	Диапазон температуры (К)	E^+ eV	Lg C	E^0 eV	lgD	β^+
Тебаин $C_{18}H_{21}O_3N$ ($m/z=311$)		730-788	1.63	12.2	2.10	13.2	0.68
Морфин $C_{17}H_{19}NO_3$ ($M=285$)		725-790	1.72	12.0	1.9	13.0	0.76
Кодеин $C_{18}H_{21}NO_3$ ($m/z=289$)		725-790	1.68	12.4	2.0	13.0	0.86
Кокаин ($m/z=303$)		720-770	1.75	12.3	2.08	13.1	0.74

*Средняя квадратичная ошибка при измерении E составляет ± 0.1 eV, для lgX составляет $\pm 1,0$.

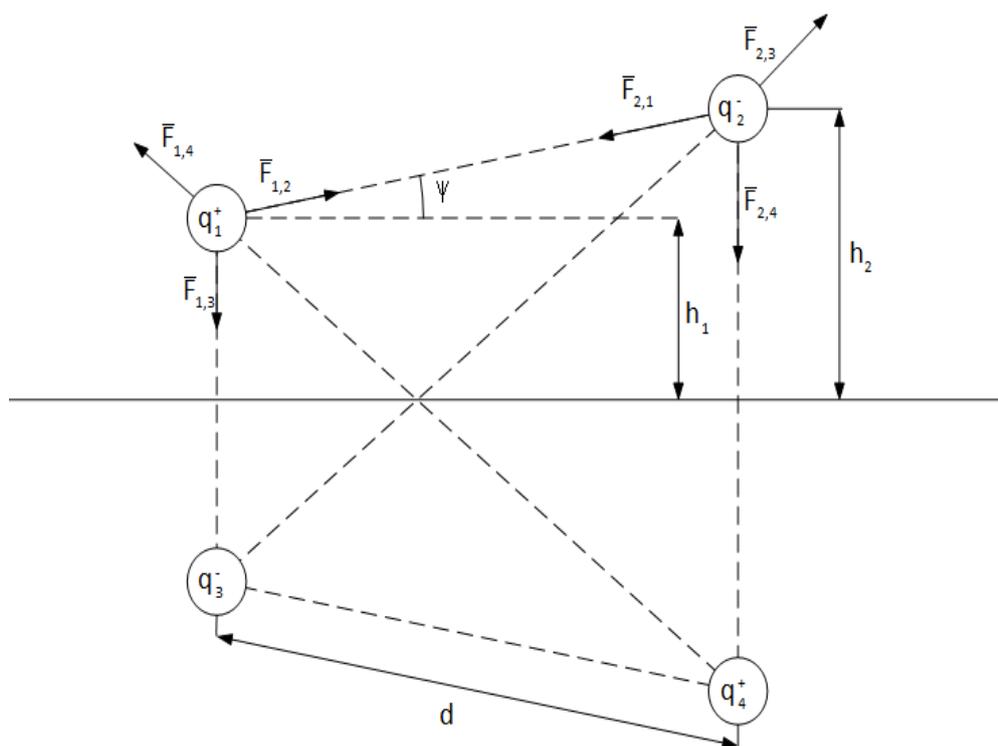


Рисунок 14. Схема образования конфигурации зарядов наблюдаемых при адсорбции полярных многоатомных молекул на поверхности.

где $E_{св}$ – энергия, затрачиваемая для образования из адсорбированной молекулы двух невзаимодействующих заряженных частиц в пространстве. С другой стороны, учёт только Кулоновских сил, выражение для энергии связи будет иметь следующий вид:

$$E_{св} = q^2 \left(\frac{1}{4a_1} + \frac{1}{4a_2} + \frac{1}{d} - \frac{1}{\sqrt{d^2 + a_1 a_2}} \right)$$

где $\frac{q^2}{4a_1}$ и $\frac{q^2}{4a_2}$ – энергия взаимодействия со своими электростатическими изображениями; $\frac{q^2}{d}$ – энергия взаимодействия атомов между собой; $\frac{q^2}{\sqrt{d^2 + a_1 a_2}}$ – энергия взаимодействия с чужими зарядами электростатического изображения.

По этой модели при адсорбция полярных молекул щелочно-галогидных солей и органических молекул на металлических поверхностях основными силами взаимодействия молекул с поверхностью являются кулоновские силы.

Следует отметить, что в масс-спектрах не наблюдали ионов галогена. Это говорит о том, что основное взаимодействие с поверхностью твердого тела происходит между атомами щелочных металлов и поверхностью вольфрама или молибдена. При электронном ударе мы наблюдали ионов молекул X_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе на основе проведенных исследований получены следующие наиболее важные результаты:

1. Рассмотрены нестационарные процессы диссоциативной поверхностной ионизации органических молекул азотистых оснований в условиях модуляции потока и напряжения и показано, что при диссоциативной ионизации многоатомных молекулы в условиях модуляции напряжения релаксация ионного тока определяется только характеристикой термической десорбции ионов радикала молекулы, то есть при использовании этого метода определяются кинетические характеристики термодесорбции многоатомных продуктов диссоциации. Путем исследования в единых условиях опыта нестационарных процессов диссоциативной поверхностной ионизации методами модуляции потока и напряжения можно получить как кинетические характеристики термической десорбции частиц, так и кинетические характеристики гетерогенной реакции диссоциации многоатомных молекул на ионизирующей поверхности.

2. Развита оба метода модуляции и создана высоковакуумная масс-спектрометрическая установка для исследования нестационарных процессов ПВИ. Применяемость методики и работы установки подтверждены опытами по ионизации атомных и двухатомных молекул щелочно-галогенидных солей на поверхности молибдена; определенные кинетические характеристики методами модуляции потока и модуляции напряжения для атомных потоков совпадают между собой и с литературными данными.

3. Впервые определены основные характеристики коэффициент β и степень поверхностной ионизации α для радикалов $C_9H_7N^+CH_3$ с m/z 144, $C_{11}H_{12}ON^+$ с m/z 174 и $C_{12}H_8ON^+$ с m/z 182 при диссоциативной ПИ многоатомных органических молекул азотистых оснований: морфина $C_{17}H_{19}NO_3$ с m/z 285, кодеина $C_{18}H_{21}O_3N$ с $m/z=289$, тебаина $C_{19}H_{21}O_3N$ с m/z 311 и кокаина $C_{17}H_{21}NO_4$ с $m/z=303$, при адсорбции которых образуются на поверхности радикалы $C_9H_7N^+CH_3$ с m/z 144, $C_{11}H_{12}ON^+$ с m/z 174 и $C_{12}H_8ON^+$ с m/z 182.

4. Проведены экспериментальные определения кинетических характеристик термодесорбции многоатомных молекул морфина ($C_{17}H_{19}NO_3$ с m/z 285), кодеина ($C_{18}H_{21}O_3N$ с m/z 289), тебаина ($C_{19}H_{21}O_3N$ с m/z 311) и кокаина ($C_{17}H_{21}NO_4$ с $m/z=303$), при адсорбции которых образуются на поверхности радикалы $C_9H_7N^+CH_3$ с m/z 144, $C_{11}H_{12}ON^+$ с m/z 174 и $C_{12}H_8ON^+$ с m/z 182. Определены константы скорости термодесорбции в виде ионов K^+ и энергии активации термодесорбции E^+ , а также энтропийный множитель S определены для радикалов $C_9H_7N^+CH_3$ с m/z 144, $C_{11}H_{12}ON^+$ с m/z 174 и $C_{12}H_8ON^+$ с m/z 182, которые согласуются с предыдущими результатами.

5. Впервые, используя метод модуляции напряжения, определены константа скорости термодесорбции в виде нейтральных частиц K^0 и энергия активации термодесорбции E^0 , а также энтропийный множитель D для радикалов $C_9H_7N^+CH_3$ с m/z 144, $C_{11}H_{12}ON^+$ с m/z 174 и $C_{12}H_8ON^+$ с m/z 182 при

диссоциативной ПИ молекул морфина, кодеина, тебаина и кодеина в условиях не стационарности.

6. Экспериментально показана возможность определения кинетических характеристик гетерогенной реакции диссоциации молекул ЦГС в условиях модуляции напряжения и потока на металлических поверхностях; определены по релаксационным процессам тока ионов цезия теплоты десорбции для заряженных и нейтральных частиц, которые согласуются с данными по термодесорбции атомов и ионов цезия и соотносятся между собой по Шоттки.

7. Экспериментально показана возможность определения кинетических характеристик гетерогенной реакции диссоциации многоатомных молекул на поверхности окисленного вольфрама и молибдена. Для ряд молекул определенные в единых условиях опыта методами модуляции потока и напряжения времена жизни частиц на поверхности отличаются друг от друга, причём $\tau_{ММП} > \tau_{ММН}$, это свидетельствует о том, что релаксационный процесс кинетики гетерогенной реакции диссоциации молекул (морфина, кодеина, тебаина и кокаина) вносит решающий вклад.

8. Впервые, используя метода модуляции потока и напряжения в единых экспериментальных условиях определены кинетические характеристики реакций диссоциации многоатомных молекул морфина $C_{17}H_{19}NO_3$ (с m/z 285), кодеина $C_{18}H_{21}O_3N$ (с m/z 289), тебаина $C_{19}H_{21}O_3N$ (с m/z 311) и кокаина $C_{17}H_{21}NO_4$ (с $m/z=303$) на поверхностях окисленного вольфрама и молибдена, при которых образуются на поверхности радикалы $C_9H_7N^+CH_3$ с m/z 144, $C_{11}H_{12}ON^+$ с m/z 174 и $C_{12}H_8ON^+$ с m/z 182, определены константы скорости реакции диссоциации K_i^d или характеристические время реакции диссоциации $\tau_i^d = \frac{1}{K_i^d}$, энергии активации реакции E^d и энтропийный множитель G^* .

9. Впервые оценены потенциалы ионизации радикалов, проведены экспериментальные определения кинетических характеристик диссоциации многоатомных органических молекул азотистых оснований новокаина ($C_{13}H_{20}N_2O_2$), тетраэтиламмоний хлорида ($C_8H_{20}NCl^-$) на поверхности окисленного молибдена, и определены константа скорости и энергия активации диссоциации исходных адсорбированных молекул по $(C-H)_\beta$ связи с образованием ионизируемых радикалов и константа скорости и энергии активации десорбции этих радикалов в виде ионов $(C_2H_5)_2NC_2H_4$.

Работа представляет интерес для специалистов в области эмиссионной электроники и гетерогенного катализа, микроэлектроники и материаловедение, содержит полученных результатов доказывающие преимущество метода выявления принципиальной возможности прямого определения характеристик кинетики гетерогенной реакции диссоциации молекул.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC DEGREES
DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 ARIFOV INSTITUTE OF ION-PLASMA AND
LASER TECHNOLOGIES**

ARIFOV INSTITUTE OF ION-PLASMA AND LASER TECHNOLOGIES

RAKHMANOV GANIBOY TODJIYEVICH

**Kinetically characteristics interaction of atoms and
molecules with wolfram and molybdenum surface**

01.04.004 – Physical Electronics

**ABSTRACT OF DOCTORAL DISSERTATION (DSc)
ON PHYSICAL AND MATHEMATICAL SCIENCES**

TASHKENT – 2023

The subject of doctoral dissertation is registered at the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of Republic of Uzbekistan under number № B2022.4.DSc/FM206.

Dissertation has been prepared at the Institute of Ion-plasma and laser technologies.

The abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) has been posted on the website of the Scientific Council (www.iplt.uz) and on Information-educational portal «ZiyoNet» (<http://www.ziynet.uz>).

Scientific supervisor:

Umirzakov Boltakhodzha Ermatovich
doctor of physical and mathematical sciences, professor
Usmanov Dilshadbek Tursunboevich
doctor of physical and mathematical sciences, professor

Official opponents:

Mamadlimov Abdugafur Teshaboevich,
doctor of physical and mathematical sciences,
Academician
Nimatov Samad Zhaisanovich
doctor of physical and mathematical sciences
Kutliev Uchkun Otaboevich,
doctor of physical and mathematical sciences

Leading organization:

Karshi State University

The defense will take place on «31» may 2023 at 14³⁰ at the meeting of the Scientific Council number DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 at Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies (Address: 100125, Uzbekistan, Tashkent, 33 Durmon yuli street. Phone/fax: (+99871)262-32-54, e-mail: info@iplt.uz).

The PhD dissertation is can be looked through in the Information-Resource Centre of the Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies (is registered № 4) (Address: 100125, 33, Durmon yuli str., Tashkent, Uzbekistan. Phone: (+99871) 262-31-69).

The abstract of the dissertation is sent out on «12» may 2023.

(Mailing report № 4 on «22» may 2023).



[Handwritten signature of Kh.B. Ashurov]

Kh.B. Ashurov

Chairman of scientific council on award of scientific degrees, doctor of technical science, professor.

[Handwritten signature of I.D. Yadgarov]

I.D. Yadgarov

Scientific secretary of scientific council on award of scientific degrees, doctor physical and mathematical science, professor.

[Handwritten signature of B.E. Umirzakov]

B.E. Umirzakov

Chairman of scientific seminar under scientific council on award of scientific degrees, doctor of physical and mathematical science, professor.

INTRODUCTION (abstract of DSc thesis)

Topicality and necessity of the thesis. Relevance and necessity of the dissertation topic. Currently, about 80% of the world's investment in science and technology is spent on solving the problems of substance analysis and creating new technologies and methods for solving them, as well as improving the existing ones. They include practical problems of determining and analyzing trace amounts of substances present in environmental objects, food products and biological samples. High-tech methods such as chromatography-mass spectrometry and other effective physico-chemical methods are currently being used to solve these problems, and they are being improved. In addition, one of the most important current issues in the field of physical electronics, which is currently developing rapidly, is a sufficient understanding of the mechanisms of physico-chemical phenomena occurring on the surface of solid bodies. All the devices and methods used for these purposes are based on the interaction of the surface and other types of atoms and molecules falling on the surface with the surface of the solid body.

One of the traditional issues of physical electronics, especially surface physics, is the study of the interaction of atoms and molecules with the surface of a solid body. In recent years, the development of many fields of science and technology (for example, emission electronics and heterogeneous catalysis, nanotechnology, microelectronics, material science, etc.) requires obtaining detailed information on the atomic and molecular level about the heterogeneous processes occurring on the surface of a solid body. However, the problem is: it is difficult to obtain such information, which is important for solving practical problems. And this situation encourages the constant improvement of existing research methods and the search for new research methods.

Nonstationary methods of surface ionization are one of the most informative methods of studying the interaction of particles with the surface of a solid body. For example, in the adsorption of atomic currents, they allow determining the kinetic properties of thermal desorption - the average residence time of particles on the surface, and the vaporization temperature of atoms and ions. In the process of adsorption of molecular particles, according to the rule of ionization, ions are mainly formed not from the initial molecules, but from the products of their heterogeneous reactions on the surface. Therefore, when studying the surface ionization (SI) of molecular particles in non-stationary conditions, the ion currents of the products of heterogeneous reactions of molecules falling on the surface, it is necessary to obtain information not only about the conditions of the tunnel isothermal transition of the outer electron of the ionized particle, but also about the stage of the heterogeneous reaction process that leads to the formation of an ionizing particle.

Allows Decree of the President of the Republic of Uzbekistan No. PF-60 dated January 28, 2022 "On the new development strategy of Uzbekistan for 2022-2026", PQ-2789 dated February 17, 2017 "Activities of the Academy of Sciences,

organization, management and research on measures to further improve financing", PQ-No. 4422 of August 22, 2019 "On urgent measures to increase the energy efficiency of economic and social sectors, introduce energy-saving technologies and develop renewable energy sources" and this dissertation work serves to a certain extent the implementation of the tasks set out in the Decision No. 4358 of June 17, 2019 "On measures to fundamentally ensure student training and scientific development at the National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek in 2019-2023" and other regulatory legal documents.

Conformity of the research to the priority areas of science and technology development of the Republic of Uzbekistan. This research is about the development of science and technology of the Republic of Uzbekistan: III "Energy, saving energy and resources, transport, machinery and equipment construction; development of modern electronics, microelectronics, photonics, electronic devices" and PFI-2 "Physics, astronomy, energy and mechanical engineering" priorities.

Implementation of the research results. Determination of the kinetic characteristics of the interaction of diatomic and polyatomic particles with the surface of a solid is abroad: Kavanaugh H. colleagues and Fuji T.S. staff (Japan), American scientists M.P. Neil and K. Mueller group (USA), L. Holmlid and J.O. Intensively studied by Olsson (Sweden) and others. Recently, there have been many works on determining the laws of the mechanism of action of various nitrogen-containing organic compounds on the human body, their adsorption and pharmacological properties: M.A. M.A. Huiestis and his co-authors (NIDA, Baltimore, USA) are conducting research to determine the pharmacodynamics of nitrogen-containing organic compounds and their effects on the human body. A.F. at the Institute of Physics and Technology named after Ioffe (Russia). M.N. Lapushkin and M.V. Knatkos continue fundamental work on surface ionization and its application. In Japan, Prof. Fuji T. (Fujii Toshihiro, National Institute of Environmental Studies, Japan) works in this field by prof. Ishii A. (Ishii A., Hamamatsu Medical University, Japan), A. Nameroy and other scientists are continuing to develop it. Adsorption, desorption, kinetics and thermodynamic processes have been intensively studied in recent years in India by Paramalam Ramachandran and others (Department of Chemistry, Sri Meenakshi Government College for Women, Maduraj Tamil Nadu).

Level of study of the problem. In the 40s of the last century, Uzbek scientists Starodubtsev S.V. used non-stationary processes to determine the kinetic characteristics of substances. and Arifov U.A., foreign scientists F.Knauer and P.B. Moon, later A.F. E. Ya. at the Ioffe Institute (Russia). Zandberg continues to lead. Since 1982, these works have been carried out by U.A. Arifov Institute of Electronics, academician Rasulev U.Kh. and Professor Nazarov E.G. continued by. Until now, the work of this school in this field continues to determine the kinetic characteristics of the interaction of atomic and polyatomic particles with the surface

of a solid body. more) fundamental research is being conducted. The kinetic characteristics of the interaction of atomic and polyatomic particles with the surface of a solid body, the development of new express high-sensitivity selective methods, and the equipment created for gas analysis have no analogues in the world.

The connection of the dissertation research with the research plans of the higher educational institution where the dissertation was completed.

Dissertation research was carried out within the framework of the fundamental and applied research work plan of the Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies: No. FA-F2-F094 "Interaction of polyatomic particles with solid surfaces: from equilibrium processes of adsorption and surface ionization to nonlinear non-coupled effects in secondary emission phenomena" (2008–2012); No. FA-F2-F162 "Interaction of polyatomic particles with solid surface" (2012-2016); "Development of surface-ionization methods for determining the belongingness of drug samples to the production area and single mass" in accordance with the Republican program on comprehensive measures to combat drug and drug addiction No. A3-FA-F168 (2012-2014) 2011-2015 human trafficking for years. Clause 8: "Introduction of a set of methods into the practice of law enforcement agencies that allows determining the production area and belonging to a single mass of drug samples"; No. IZ-FA-F013 "Development of thermal desorption surface ionization technology for high-sensitivity express detection of synthetic cannabinoids in smoking mixtures and other forensic materials" in accordance with the Republican program on comprehensive measures to combat drug addiction (2016 -2017) abuse and illegal trade for 2016-2020. Appendix 2, n: II-13 Ministry of Internal Affairs of the Republic of Uzbekistan in cooperation with the RUz laboratory of the Ministry of Internal Affairs of the Republic of Uzbekistan GEKTs; № FA- Atex -2018-17.

The goal of the research is to study the non-stationary processes of surface ionization of atoms (diatomic and polyatomic particles) adsorbed on pure tungsten and molybdenum surfaces, as well as on the oxidized surfaces of these extremely high temperature resistant metals under the conditions of current and voltage modulation, and to theoretically study the dissociative surface ionization of diatomic (polyatomic) particles. consists of consideration. To achieve this goal, the following research tasks are set.

Tasks of the research:

consideration of non-stationary processes of dissociative surface ionization of nitrogen-based organic molecules (morphine, codeine, thebaine and cocaine) under current and voltage modulation conditions;

development of voltage and current modulation methods, improvement of high-vacuum mass spectrometric devices;

on the basis of practical experiments, to demonstrate the possibility of determining the kinetic characteristics of dissociation heterogeneous reactions of polyatomic molecules on the surface of oxidized tungsten and molybdenum;

on the basis of practical experiments, to demonstrate the possibility of determining the kinetic characteristics of dissociation heterogeneous reactions of polyatomic molecules on the surface of oxidized tungsten and molybdenum;

determination of the main characteristics of surface ionization: surface ionization coefficient b and level α for radicals ionizing in dissociative surface ionization of nitrogen-containing polyatomic organic molecules (morphine, codeine, thebaine, and cocaine);

determination of thermodesorption rate constant K^+ and activation energy of thermodesorption E^+ for effective ionizing radicals during surface ionization of polyatomic molecules (morphine, codeine, thebaine and cocaine) and entropy multipliers S for radicals;

using the voltage modulation method, determining the thermodesorption rate constant K_0 and the activation energy of thermodesorption K_0 in the neutral state of thermodesorption for effective ionizing radicals, as well as the entropy multipliers D for radicals;

to determine the kinetic characteristics of heterogeneous cleavage reactions of polyatomic molecules (morphine, codeine, thebaine and cocaine) on the surface of a solid body under the same experimental conditions using voltage and current modulation methods;

evaluation of ionization potentials of effective ionizing radicals in conditions of dissociative surface ionization of molecules.

The object of the research: Alkali-halide salts, drugs: morphine, codeine, thebaine, cocaine, as well as oxidized tungsten and molybdenum surfaces are the object of research.

The subject of research is dissociative surface ionization of molecules in stationary and non-stationary conditions.

Research methods: surface ionization mass spectrometry, electron ionization mass spectrometry, thermoemission, non-stationary methods of surface ionization. The method of Arrhenius curves was used to determine the activation energy.

The scientific novelty of the research is as follows:

the method of modulating voltages and currents used in dissociative surface ionization of polyatomic particles was theoretically considered. It was theoretically and practically determined that the voltage control method provides information on the kinetic characteristics of thermodesorption of fission reaction products of atomic particles and molecules falling on the surface, and the flow control method of particles falling on the surface provides information on the reaction kinetics under certain conditions;

for the first time, a method of directly determining the characteristic time and activation energy of the heterogeneous reaction of dissociation of molecules was proposed, based on the study of the surface ionization of diatomic and polyatomic molecules under the same experimental conditions by voltage and current modulation methods;

for the first time, kinetic characteristics of heterogeneous splitting reactions of molecules of alkali-halide salts and polyatomic molecules of various classes of organic compounds on clean and oxidized surfaces of tungsten and molybdenum were practically determined;

In the case of diatomic molecules of alkali-halide salts, it was found that the absolute values of the heterogeneous activation energy of these molecules on the metal surface are close to the corresponding values of their spatial splitting energy

a model of the adsorption of polar molecules on the metal surface was proposed, according to which the Coulomb interaction forces between the molecule and its mirror image were found to be of decisive importance;

for the first time, dissociative surface ionization of polyatomic molecules such as morphine, codeine, thebaine and cocaine was studied in stationary and non-stationary conditions using non-stationary methods of surface ionization under the same experimental conditions;

for the first time, the kinetic characteristics of heterogeneous cleavage reactions occurring with the breaking of $(C - C)_\beta$ and $(C - H)_\beta$ bonds in the process of polyatomic molecules such as morphine, codeine, thebaine and cocaine were determined;

using the Schottky ratio, the ionization potentials of radicals such as $C_9H_7N^+CH_3$ (with m/z 144) and $C_{11}H_{12}ON^+$ (with m/z 174) were evaluated during the dissociation of molecules of different classes of organic compounds;

using the Frenkel equation, the sublimation temperatures of some organic compounds morphine, codeine, thebaine and cocaine molecules were determined.

Practical and scientific significance of the results of the research: The scientific significance of this work is that the obtained results are: the average residence time (rate constants) of thermodesorption of particles in the ion or neutral state, their corresponding activation energies and pre-exponential multipliers, the main characteristics of surface ionization, as well as the heterogeneous division of molecules on the surface reaction rate constants, sublimation temperatures, ionization potentials, their dependence on the physico-chemical properties of atoms and molecules, adsorption and thermoemission properties of adsorbents, not only. It is important for the development of the theory of the interaction of atomic and molecular particles with the surface of a solid body, which is fundamental for a deeper understanding of the mechanisms of ion formation, heterogeneous catalysis, as well as for the improvement of detectors working on the basis of the surface ionization phenomenon, as well as for the creation of TEC (thermoionic energy converters).

The practical results of the research are as follows:

isothermal nonstationary processes of dissociative surface ionization of molecules of diatomic alkali-halide salt molecules are considered. The meaning of the magnitudes determined by each of the methods was clarified;

a method for determining the kinetic characteristics of heterogeneous cleavage reactions of molecules was proposed;

developed an ultra-high vacuum mass spectrometric device that can control the adsorbent surface homogeneity under the same experimental conditions, using improved particle flow and emitter surface tension control methods;

during the experiment, a method of controlling the flow of particles with the possibility of changing the frequency and pulse depth was developed, which allows direct determination of the residence times of the particles;

observational methods have been proposed that allow surface control in direct experimental processes related to particle flow and surface tension modulation methods;

the rate constants and activation energies of hitherto unknown heterogeneous splitting reactions of molecules of alkali-halide salts on the surface of molybdenum were determined, and it was found that they do not depend on the physicochemical properties of the molecule and the thermoemission properties of the adsorbent;

the kinetic characteristics of heterogeneous fission reactions of nitrogen-containing polyatomic molecules on the surface are not only for heterogeneous catalysis, but also for practical issues, such as drugs, pesticides and other medicinal preparations in various environments, as well as devices based on the surface ionization phenomenon, which allow high-sensitivity detection of banned substances in user biospecimens, also effective in development.

The reliability of the research results is based on the use of surface ionization mass spectrometry, electron impact ionization mass spectrometry methods, detailed and complete analysis of experimental conditions and statistical data, and the use of high-precision modern measuring devices; obtained practical results were processed using statistical methods, taking into account possible errors; the obtained practical results and conclusions correspond to the data of modern research devoted to the study of ionization mechanisms of organic compounds in a high vacuum environment

Implementation of research results. According to the results of mass spectrometric studies of dissociative surface ionization of polyatomic molecules of imipramine, lidocaine, morphine and other drugs and drugs on the surface of oxidized tungsten and molybdenum:

Professor Buriboev I. of the National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbk from the results of determining the output performance of the thermoemitters prepared and used in the dissertation, their oxidation and ionization potentials of ionizing particles. was used in the implementation of the State grant No. OT-F2-063 on the topic "Research of the mechanism of formation of electronic structures of alloys based on hard-to-melt metals obtained by the method of ion alloying" carried out in 2007-2011. As a result, it was possible to obtain the researched alloys and to better study their thermoemission properties, to improve

experimental devices and to improve the oxidation processes of the researched materials (Deed number 04/11-8369 of the National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek dated December 22, 2022);

from the kinetic characteristics of thermodesorption obtained on metals and their oxidized surfaces in the dissertation work at the Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies Radjabov A.Sh. was used in the State grant No. MU-FZ-201710271025268 on the topic "Determining thermodesorption kinetics of surface ionization of polyatomic molecules of organic compounds in the air atmosphere" carried out in 2017-2018 under the leadership of (Deed number 2/1255-453 of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan dated March 6, 2023). The obtained results made it possible to develop the method "Surface-ionization mass spectrometry of organic compounds";

thermodesorption kinetic characteristics of metals and their oxidized surfaces obtained in the dissertation work at Islam Karimov Tashkent State Technical University within the framework of the State Scientific and Technical Program of A.A. YOF2-02 on the topic "Determining the composition of monocrystalline materials of different nature and the location of the atoms on their surface" and YOF2-6 on the topic "Study of the composition and physical properties of materials used in the preparation of ultra-sensitive photocells, including solar cells, by electron spectroscopy" were carried out under the leadership of Abduvoyitov in 2015-2020. was used in numerous State grants (Islam Karimov Tashkent State Technical University, dated December 29, 2021 reference No. 01/9-14-4259). The use of the obtained scientific results made it possible to improve the experimental devices and improve the oxidation processes of the researched materials was used.

Approval of the study. The results of the dissertation were presented and discussed at 21 international and national conferences.

Publication of research results. Based on the results obtained on the topic of the dissertation, 33 scientific works were published, including 11 scientific articles in republican and international journals recommended by the Higher Attestation Commission of the Republic of Uzbekistan for publishing the main scientific results of doctoral dissertations, 22 lectures were published in international and republican conference collections.

Structure and volume of dissertation. The dissertation consists of an introduction, five chapters, a summary and a list of references, 67 figures and 19 tables. The length of the dissertation is 184 pages.

**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАРРЎЙХАТИ
LIST OF PUBLISHED WORKS**

I бўлим (I часть; part I)

**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
ЭЪЛОНҚИЛИНГАН ИШЛАРРЎЙХАТИ
LIST OF PUBLISHED WORKS**

I бўлим (I часть; part I)

1. U.Kh. Rasulev, E.G.Nazarov, V.N. Nosirov, G. T. Rakhmanov, Surface-ionization mass spectrometry of acetylcholine halides, Chem Nat Compd, **34**, 52–55 (1998). DOI: 10.1007/BF02249686
2. G.T. Rakhmanov, D.T. Usmanov, Mass-spectrometric studies of kinetic characteristics of codeine molecule thermodesorption by non-stationary surface ionization method, European journal of mass-spectrometry, **1**, 127-131 (2022). DOI: 10.1177/14690667221136069.
3. G.T. Rakhmanov, D.T. Usmanov, Study of dissociative surface ionization of thebaine molecules by non-stationary methods of surface ionization, Technical Physics Letters, 48(**10**), 27-30 (2022). DOI: 10.21883/TPL.2022.10.54802.19186
4. Г.Т. Рахманов, Д.Т. Усманов, Б.Е. Умурзаков, Determination kinetic characteristics thermodesorption and gheterogen reactions of dissociation of the morphine molekules on the surface of oxidized tungsten, Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, **5**, 1-7 (2023). DOI: 10.1177/14690667221136069.
5. G.K. Allayarova, G.T. Rakhmonov, B.E. Umirzakov, Effect of Implantation of Ba⁺ Ions on the Composition of MoO₃ Nanofilms Produced by Thermal Oxidation, Pioneer: Journal of Advanced Research and Scientific Progress, **1(6)**, 50-55 (2022). <https://innosci.org/jarisp/article/view/622>
6. G.T. Rakhmanov, B.E. Umurzakov, Z.R. Norboyev, Determination of the kinetic characteristics of the heterogenius reaction of the dissociation of the thebaine molekules on the surface of oxidized molybdenium, Texas Journal Of Engineering and Technology, **18**, 1-6 (2023). <https://zienjournals.com/index.php/tjet/article/view/3524/2926>
7. Г.Т.Рахманов, И.М.Саидумаров, Х.К. Худоева, Изучение кинетики процесса диссоциативной поверхностной ионизации многоатомных молекул, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, **8**, С.103–107 (2009).
8. Г.Т.Рахманов, И.М.Саидумаров, А.Ш.Раджабов. Оценка потенциалов ионизации некоторых радикалов при диссоциативной поверхностной

ионизации молекул органических соединений, Вестник НУУз, 4, 185-187 (2013).

9. Г.Т.Рахманов, Т.Ахмаджанов, И.Уралов Определение коэффициента поверхностной ионизации и оценка потенциалов ионизации некоторых соединений при диссоциативной поверхностной ионизации, Вестник НУУз, 8, 360-363 (2014).

10. Г.Т. Рахманов. Определение кинетических характеристик термодесорбции молекул на поверхности окисленного вольфрама, УФЖ, 58(1), С.58-65, (2018).

11. Г.Т. Рахманов, Б.Е.Умирзаков, Т.О. Хамидов, Определение кинетических характеристик термодесорбции молекул нестационарными методами поверхностной ионизации, Қарши Давлат университети хабарлари, 54(1), 51-59 (2022).

12. Г.Т.Рахманов, Т.Чулиев, Сиртий ионлашишнинг ностационар усулларида фойдаланиб модуляцияловчи қурилмани такомиллаштириш” Гулистон давлат университети ахборотномаси, 4, 48-53 (2022).

II бўлим (II часть; part II)

13. G.T.Rakhmanov, U.Kh.Rasulev, I.M. Saidumarov. Application of surface ionization to determine rate constant and activation energy of dissociation reactions of nitrogen base polianjmic molecules on W oxides, Surface and Interface Analysis, Volume 38,2006, P.219-223.

14. Рахманов Г.Т., Саидумаров И.М., Олимов Ш.М., Раджабов А.Ш. Исследования диссоциативной поверхностной ионизации молекул кодеина нетурғунными методами поверхностной ионизации, Международная конференция «Актуальные проблемы физической электроники». Тезисы докладов. Ташкент, 28- ноябрь, 2012 г., с.10.

15. Рахманов Г.Т., Исхакова С.С., Раджабов А.Ш., Хасанов У. Поверхностно – ионизационная масс- и термодесорбционная спектрометрия молекул нейролептиков. Нанотехнология ва қайта тикланадиган энергия манбалари: муаммолар ва ечимлар. Республика илмий – амалий анжуман материаллари. Қарши 2012 й., 47 – бет.

16. Рахманов Г.Т., А.Ш. Раджабов,. У. Хасанов. Поверхностно-ионизационная масс-спектрометрия тропановых алколоидов// Материалы конференции молодых ученых «Актуальные проблемы химии природных соединений» посвященной памяти акад. С.Ю. Юнусова. г.Ташкент 19-март 2012 г., стр 21.

17. Рахманов Г.Т Диссоциативная поверхностная ионизация молекул кодеина на поверхности окисленного вольфрама в нетурғунных условиях VI Международная конференция по физической электронике IPES-6 Ташкент, 23-25 октября, 2013 г., с. 20-23.

18. Рахманов Г.Т.,Исхакова С.С., Расулев У.Х. Термодесорбционная поверхностно-ионизационная спектрометрия некоторых наркотических веществ. VI Международная конференция по физической электронике IPES-6 Ташкент, 23-25 октября 2013 г., с. 17-19.

19. Саидумаров И.М. Рахмонов Г.Т., Раджабов А.Ш. Исследования кинетических характеристик термодесорбции многоатомных радикалов при диссоциативной поверхностной ионизации молекул. Труды XLIII Международной конференции «По физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, г. Москва, Россия, 2013 г. 28 – 30 май.
20. Рахмонов Г.Т. Исследования диссоциативной поверхностной ионизации молекул кодеина нестационарными методами поверхностной ионизации. Труды конференции проводимой в институте ИП и ЛТ в октябре. 2013 г.
21. Iskhakova S., Ishmuradov J., Rasulev U.Kh., Rakhmanov G.T. Thermodesorption Surface-Ionization Spectrometry of Physiologically Active Organic Molecules// Proceedings of International Vacuum Electron Source Conference, IVESC – ICEE-2014, S-Petersburg, Russia, June 30-July 04, 2014, p.118-119.
22. Рахманов Г.Т., А.Ш. Раджабов, Чулиев Т.А. // Оксидланган молибденнинг чиқиш ишини сиртий ионлашиш ходисаси ёрдамида аниқлаш // «Физика фанининг ривожда истеъдодли ёшларнинг ўрни», РИАК-VII материаллари, Тошкент, 16 Май, 2014 й., 239-242 бетлар.
23. Рахманов Г.Т., И.М. Саидумаров. Определение кинетических характеристик термодесорбции при диссоциативной поверхностной ионизации молекул тебаина нестационарными методами, Фундаментальные и прикладные вопросы физики, сборник тезисов Республиканской конференции, посвященная 100-летию академика С.А.Азимова, 2014 г, с.153.
24. Рахманов Г.Т., А.Ш. Раджабов, Чулиев Т.А. Сиртий ионлашувнинг нотурғун жараёнларини хосил қилишда қўлланиладиган қурилмани такомиллаштириш // «Физика фанининг ривожда истеъдодли ёшларнинг ўрни», РИАК-VII материаллари, Тошкент, 16 Май, 2014 й., 239-242 бетлар.
25. Рахманов Г.Т., Раджабов А.Ш. Поверхностная ионизация атомов Cs и молекул триэтиламина в области пороговых температур Всероссийская научная молодежная конференция «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники», 2-5 декабря 2014 года.
26. Рахманов Г.Т., Саидумаров И.М.. Исследование кинетических характеристик термодесорбции молекул кодеина и тебаина с поверхности окисленного вольфрама. XLV Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (ФВЗЧК-2014). С.118.
27. Rakhmanov G.T., Iskhakova S.S., Normurodova M.O., Radjabov A.Sh. Surface ionization of trimethylamine molecules on oxidized tungsten surface for threshold temperatures of ionization. The International Symposium “New Tendencies of Developing Fundamental and Applied Physics: Problems, Achievements, Prospectives” November 10-11, 2016. Pg. 208-210
28. Рахманов Г.Т., Раджабов А.Ш. Исследование кинетических характеристик термодесорбции молекул кодеина и тебаина с поверхности окисленного

вольфрама. XLVI Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (ФВЗЧК-2016). С.101.

28. Г.Т.Рахманов, А.Ш.Раджабов, Э.Г.Рахманов Определение кинетических характеристик гетерогенной реакции диссоциации молекул на поверхности окисленного вольфрама. Международная конференция по физической электронике IPES-7. Ташкент, май, С. 28.

29. Рахманов Г.Т., Н.А.Нурматов, Ё.С.Эргашов, И.Х.Хамиджанов. Формирование фотоэлектронных спектров сплава ниобия-молибдена-циркония. Взаимодействие ионов с поверхностью. ВИП-2019. Труды 24-Международной конференции. 21-25 августа 2019г., Москва, Россия.

30. У.Х.Расулев, Г.Т.Рахманов, А.Ш.Раджабов, А.С.Холматов, Э.Г.Рахманов Определение пороговых температур поверхностной ионизации молекул органических соединений в нестационарных условиях поверхностной ионизации Международная конференция по физической электронике IPES-7. Ташкент, май, С. 24.

31. Г.Т.Рахманов, А.Ш.Раджабов, Э.Г.Рахманов Определение кинетических характеристик гетерогенной реакции диссоциации молекул на поверхности окисленного вольфрама. Международная конференция по физической электронике IPES-7. Ташкент, май, С. 28.

32. Г.Т.Рахманов, Э.Г.Рахманов, Холматова И.И. Определение кинетических характеристик термодесорбции молекул имипрамина и амитриптилина с поверхности окисленного вольфрама. Физика ва уни ўкитиш муаммолари Гулистон. Май С.91-98

33. Рахманов Г.Т. Определение кинетических характеристик термодесорбции атомов и ионов калия при адсорбции молекул KCl на грани (100) монокристалла молибдена. Материали Республиканской конференции по тематике “Актуальные проблемы полупроводников и физики полимеров”, г. Ташкент, 2022г., 1 февраля, с.298-299.

Автореферат “Тил ва адабиёт таълими” журнали таҳририятида таҳрирдан
ўтказилди (“_____” _____2023 йил)

Босишга рухсат этилди: 18.05.2023 й. Бичими 60x84¹/₁₆.
Шартли босма табоғи: 3,75 Буюртма рақами № 40
Адади: 20 нусха

МЧЖ “Fan va ta’lim poligraf” босмахонасида чоп этилди
100170, Тошкент шаҳар, Дўрмон йўли кўчаси, 24-уй

