

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени АБУ РАЙХАНА БЕРУНИ

Факультет «Электроника и автоматика»
Кафедра «Теоретическая электротехника и электронные технологии»

На правах рукописи

Суюнов Жахонгир Шарифжонович

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО ВРЕМЕНИ
ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ ТЕТРАЭТИЛАММОНИЙ
ХЛОРИДА**

Выпускная квалификационная работа

на соискание степени бакалавра по направлению
5523300 – «Нанотехнологии (наноматериалы, электронные приборы и
устройства)»

Заведующей кафедрой:

доц. Абидов К.Г.

Руководитель:

доц. Саидумаров И.М.

Ташкент – 2013

1. Определение кинетических характеристик гетерогенной реакции диссоциации сложных молекул с разрывом $C-C$ связей32

2. Определение кинетических характеристик гетерогенной реакции диссоциации сложных молекул с разрывом $C-H$ связей40

Иктисод

ХФХ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....
.....42

ЛИТЕРАТУРА.....
....45

ВВЕДЕНИЕ

Явление поверхностной ионизации молекул органических соединений было обнаружено относительно недавно [1]. Оно явилось результатом целенаправленных исследований ПВИ молекул органических соединений различных классов, начатых в середине 60-ых годов в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. В [1] впервые был найден класс органических веществ, ионизирующихся на окисленных металлических поверхностях, а в [2-3] по энергетическому распределению десорбирующихся ионов был доказан его равновесный характер.

К настоящему времени масс-спектрометрически исследованы ПВИ около 500 органических и биоорганических соединений на эмиттерах из различных материалов и выявлены основные закономерности ПВИ многих классов органических соединений, позволяющие предсказывать состав ионов и оценивать плотности их токов [4-5]. Найдено, что азотсодержащие органические основания наиболее эффективно ионизируются путем ПВИ.

Обзорная работа, появившаяся относительно недавно [6] посвящена итогам развития ПВИ/МС органических соединений проводимых автором. В обзоре [7] приведены результаты работ по развитию ПВИ методов и приборов обнаружения и идентификации азотистых оснований, а в обзоре [8] по применению ПВИ/МС в судебной токсикологии.

В следующем параграфе приведены основные сведения о явлении ПВИ атомных и многоатомных частиц, необходимые для изложения последующего материала.

Актуальность исследований являлось теоретические и экспериментальные исследования адсорбции молекул, их химических преобразований на поверхности, десорбция многоатомных частиц в виде ионов-поверхностная ионизация (ПВИ) органических соединений имеет важное фундаментальное значение. При ПВИ органических соединений в виде ионов десорбируются, как правило, не исходные адсорбируемые молекулы, а продукты их химических превращений на поверхности

эмиттера: $(M-H)^+$, $(M-R_i)^+$, $(M+H)^+$, где: M – исходная молекула, H – атом водорода, элиминируемый или присоединяемый к молекуле, R_i – радикалы. Поэтому используя нестационарные процессы ПВИ органических соединений можно определить важнейшие характеристики взаимодействия частиц с твердым телом- кинетических характеристик термической десорбции частиц в заряженном и нейтральном состояниях, а также кинетические характеристики гетерогенных реакций многоатомных частиц на поверхности [9].

Цель работы теоретическое и экспериментальное исследование нестационарных процессов диссоциативной поверхностной ионизации органических молекул тетраэтиламмоний хлорида на поверхности окисленного вольфрама в условиях модуляции потока и напряжения: выявление принципиальной возможности прямого определения характеристик кинетики гетерогенной реакции диссоциации молекул; в экспериментальном определении характеристического времени (константа скорости) и энергии активации гетерогенной реакции диссоциации молекул тетраэтиламмоний хлорида.

ГЛАВА I. ПОВЕРХНОСТНАЯ ИОНИЗАЦИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ).

1. Поверхностная ионизация молекул

При адсорбции молекул органических соединений на нагретой поверхности твердого тела в зависимости от ее каталитической активности происходят различные гетерогенные реакции - химические превращения исходных молекул. Продукты реакций дегидрогенизации, ассоциации и диссоциации, а в некоторых случаях и сами молекулы при десорбции могут образовать ионы.

Поэтому поступающий на поверхность эмиттера поток молекул ν можно представить состоящим из i -эффективных потоков ν_i , каждый из которых образует частицы лишь одного вида. При этом между ν и ν_i существует связь:

$$\nu_i = \nu \gamma_i(T, E) \quad (1.1)$$

где: $\gamma_i(T, E)$ - коэффициент, зависящий для данной пары “молекула-эмиттер”, от температуры эмиттера T и от напряженности электрического поля E у поверхности. Он определяет концентрацию i -тых частиц в адсорбированном слое в результате всех происходящих в нем процессов [10, 11]. Коэффициент γ_i зависит не только от характеристик процессов диссоциации исходных молекул по заданному каналу, приводящих к образованию i -тых частиц, но и от константы скорости последующей диссоциации и термодесорбции этих частиц с поверхности [11]. Ионизацию каждого вида частиц при этом представлении можно рассматривать независимо от ионизации другого типа. Степень ПВИ каждого вида частиц выражается формулой:

$$\alpha_i = \frac{\nu_i^+}{\nu_i^o} = A_i \exp \left[\frac{e(\varphi + \sqrt{eE} - V_i)}{kT} \right] \quad (1.2)$$

где: V_i - первый адиабатический потенциал ионизации i -той частицы,

$A_i = \frac{Q_i^+}{Q_i^o}$ - отношение полных статических сумм соответствующих ее

состояний. Общее выражение для тока ионов каждого i -того вида в стационарных условиях ионизации:

$$I_i = e v_i S \beta_i = e v S \beta_i \gamma_i(T, E) = \frac{e v S \gamma_i(T, E)}{1 + A_i^{-1} \exp\left[\frac{e(V - \varphi - \sqrt{eE})}{kT}\right]} \quad (1.3)$$

Отсюда в случае трудной ионизации:

$$I_i = e v S \gamma_i(T, E) A_i \exp\left[\frac{e(\varphi + \sqrt{eE} - V_i)}{kT}\right] \quad (1.4)$$

и в случае легкой ионизации:

$$I_i = e v S \gamma_i(T, E) \quad (1.5)$$

Зависимость $\gamma_i(T)$ оказывает сильное влияние на зависимость $I_i(T)$. При неизменном $\beta_i(T)$, например, в случае легкой ионизации, формула (1.5) передает зависимость $\gamma_i(T)$, а величины I_i соотносятся как величины $\gamma_i(T)$.

Выясним физический смысл коэффициента $\gamma_j(T)$, как это сделано в [12]. В стационарном режиме плотность тока i сорта частиц, образующихся на поверхности, можно записать в виде

$$j_i(T) = e v \gamma_i(T) \beta_i(T) \quad (1.6)$$

С другой стороны, можно $j_i(T)$ выразить через равновесную поверхностную концентрацию n_{0i}

$$j_i(T) = e n_{0i} K_i^+(T) = \frac{e K_{\text{мол.}i}^d(T) v \cdot K_i^+(T)}{a_i(T) A(T)} \quad (1.7)$$

Приравнивая эти выражения, и, учитывая, что $\beta_i(T) = \frac{K_i^+(T)}{K_i(T)}$ получаем

$$\gamma_i(T) = \frac{K_{\text{мол.}i}(T) K_i(T)}{a_i(T) A(T)} \quad (1.8)$$

Видно, что $\gamma_i(T)$ зависит не только от констант скоростей химических реакций, но и от констант скоростей термодесорбции молекул и радикалов.

Предельная величина $\gamma_i(T) \approx 1$ достигается, во-первых, когда все адсорбирующиеся молекулы не испаряются с поверхности, а радикалов

$\left(m.e. \sum (K_{\text{мол}})_i \gg K_{\text{мол}}^+ + K_{\text{мол}}^0 \right)$; тогда $A(T) \approx \sum (K_{\text{мол}}^d)_j = K_{\text{мол}}^d$; и, во-вторых, если образовавшиеся i частицы успевают испариться с поверхности, не вступая в последующие реакции химического преобразования (т.е., когда $K_i(T) \gg K_i^d$); тогда $a_i(T) \approx K_i(T)$.

Необходимость отдельного рассмотрения нестационарных процессов ПИ многоатомных частиц вызвана особенностью ПИ многоатомных частиц, заключающейся в том, что в адсорбированном слое на поверхности эмиттера одновременно образуются и десорбируются частицы разного химического состава. Поэтому воздействие возмущающего фактора (изменение полярности электрического поля, прерывание молекулярного потока, изменение температуры термоэмиттера) может различным образом влиять на временные зависимости токов ионов для частиц разного состава. Например, если регистрируют релаксацию тока молекулярных ионов, то скорость релаксации будет обусловлена не только характеристиками термодесорбции молекул, но также скоростями реакций химических превращений молекул в адсорбированном состоянии. Если же регистрируют ионы частиц, образующихся в адсорбированном слое, то скорость релаксаций ионных токов в нестационарных условиях определяется как процессами, приводящими к убыли частиц на поверхности (термодесорбция и химические превращения), так и процессами их образования в адсорбированном слое. Поэтому необходимо провести тщательный анализ методик для того, чтобы установить физический смысл характеристик, определяемых в случае применения их к ионизации многоатомных частиц.

2. Нестационарные методы поверхностной ионизации

В последние годы особое развитие получили исследования ПИ в нестационарных условиях. Систему адсорбат-адсорбент выводят каким-либо образом из состояния равновесия и исследуют релаксационный процесс

перехода ее в новое равновесное состояние, что позволяет получать богатую, а порой уникальную информацию о кинетике гетерогенных процессов.

Скорость испарения частиц с поверхности определяется константами скоростей термического испарения частиц в заряженном $K^{\pm}(T)$ и в нейтральном $K^0(T)$ состояниях и также поверхностной концентрацией частиц N в адсорбированном слое.

Поток частиц, испаряющихся в заряженном состоянии, равен

$$\nu^{\pm}(T) = NK^{\pm}(T) = N \frac{1}{\tau^{\pm}(T)} = NC \exp\left(-\frac{E^{\pm}}{\kappa T}\right) \quad (1.9)$$

Величина $K^{\pm}(T) = C \exp\left(-\frac{E^{\pm}}{\kappa T}\right)$ определяет вероятность десорбции частиц в ионном состоянии и равна обратной величине среднего времени жизни τ^{\pm} по отношению к термодесорбции в ионном состоянии. Здесь C - предэкспоненциальный множитель, E^{\pm} - энергия активации термической десорбции ионов.

Поток частиц, испаряющихся в нейтральном состоянии, равен

$$\nu^0(T) = NK^0(T) = N \frac{1}{\tau^0(T)} = ND \exp\left(-\frac{E^0}{\kappa T}\right) \quad (1.10)$$

Величина $K^0(T) = D \exp\left(-\frac{E^0}{\kappa T}\right)$ определяет вероятность термодесорбции частиц в нейтральном состоянии и равна обратной величине времени жизни $\tau^0(T)$ адсорбированных частиц по отношению к десорбции в нейтральном состоянии. Здесь D - предэкспоненциальный множитель, E^0 - энергия активации термической десорбции нейтральных частиц.

Входящие в (1) и (2) E^{\pm} и E^0 при неактивированной десорбции - это соответствующие теплоты испарения L^{\pm} и L^0 ; κ - постоянная Больцмана. При малых N величины E^{\pm} и E^0 можно считать не зависимыми от степени покрытия поверхности адсорбированным частицы.

Определяемый по $\nu = \nu^{\pm} + \nu^0$ полный десорбирующийся поток будет

$$\nu(T) = N[K^{\pm}(T) + K^0(T)] = \frac{N}{\tau} = NK(T) \quad (1.11)$$

где $K(T) = K^{\pm}(T) + K^0(T) = \frac{1}{\tau(T)}$ - суммарная константа скорости

термодесорбции, характеризующая общую вероятность термодесорбции адсорбированных частиц.

Из соотношений (1.9) – (1.11) следует, что по десорбирующимся в стационарном режиме потокам нельзя независимо определять кинетические характеристики термической десорбции $K^0(T)$, $K^{\pm}(T)$ и, соответственно, C , D , E^{\pm} и E^0 , если абсолютная величина поверхностной концентрации N неизвестна. Определение кинетических характеристик при использовании явления ПИ производят в нестационарных условиях.

Системы выведенная каким – либо способом из равновесия, релаксирует и с течением времени приходит в новое равновесное состояние. Кинетические характеристики термодесорбции определяют процесс перехода в новое состояния, следовательно изучая переходный процесс, можно определять эти характеристики. При этом необходимо отметить, что сам процесс термической ионизации в нестационарных условиях равновесен, и в любой момент времени степень ионизации соответствует отношению десорбирующихся в разных зарядовых состояниях потоком частиц, т.е. уравнение Саха-Ленгмюра .

Нестационарные условия создают путем быстрого изменения какого-либо внешнего параметра, влияющего на равновесие системе. В случае сложной схемы ионообразования время перехода к новому состоянию равновесия или время релаксации определяются скоростью отдельных стадий результирующего процесса релаксации [13]. Когда десорбирующиеся частицы эффективно ионизируются путем поверхностной ионизации, релаксационные процессы легко регистрируются. При отсутствии же измеримых ионных токов для регистрации незаряженных потоков десорбирующихся частиц применяют вспомогательные виды ионизации, например, ионизацию электронами .

Переходный процесс для поверхностной концентрации $N(t)$ можно описать с помощью дифференциального уравнения непрерывности с учетом начального и конечного состояния системы. В общем виде

$$\frac{dN(t)}{dt} = \nu - W(T)N(T) \quad (1.12)$$

где $W(T)$ - сумма констант скоростей всех гетерогенных процессов, влияющих на поверхностную концентрацию исследуемых частиц. В общем виде, мимо констант скоростей термодесорбции, $W(T)$ включает константы скоростей реакций диссоциации, ассоциации а также диффузию в объем подложки регистрируемых частиц.

В рассматриваемом случае ионизации атомных частиц, не испытывающих химические превращения, $W(T)=K(T)$.

Из уравнение (4) видно, что нестационарные условия могут быть созданы следующими способами:

- 1) изменением (метод модуляции потока (ММП));
- 2) резким изменением условий отбора ионов путем изменения внешнего электрического поля (метод модуляции напряжения (ММН));
- 3) резким изменением температуры поверхности (метод модуляции температуры (ММТ)).

Прежде, чем перейти к рассмотрению этих методов, запишем соотношения, которые связывают $\alpha(T)$ и $\beta(T)$ с кинетическими характеристиками термодесорбции. По определению степень поверхностной

ионизации $\alpha(T) = \frac{\nu^{\pm}}{\nu^0}$, а $\beta(T) = \frac{\nu^+}{\nu^0 + \nu^+}$. Воспользовавшись соотношением

(1-3), получим

$$\alpha(T) = \frac{K^+(T)}{K^0(T)}; \quad \beta(T) = \frac{K^+(T)}{K(T)} \quad (1.13)$$

Флуктуацию во времени ионного тока впервые наблюдал Дж.А. Беккер [14]. Наличие таких нестационарных процессов в сильных электрических полях отмечали авторы работ [15]. Нестационарные процессы в при пороговой области, вызванные миграцией адатомов с пятна на пятно(отдельно грани монокристаллов), непосредственно наблюдали в термоэлектронных

проекторах. Основные соотношения, используемые для описания ПВИ в области температур, приведены в работах [16,17].

1.2.1. Метод модуляции напряжения.

Пусть на однородный эмиттер поступает постоянной во времени поток молекул ν , который на поверхности эмиттера частично превращается в j видов частиц нового химического состава. Если в адсорбированном слое образуются частицы, эффективно ионизирующиеся путем ПВИ, то при действии напряжения, запирающего десорбцию ионов в течение времени $0 \div f$, концентрация таких частиц в адсорбированном слое должна возрастать, как показано на рис. 1.1.б. При изменении полярности электрического поля ($t = f$) концентрация адсорбированных частиц начинает падать. Поэтому в коллекторной цепи возникает всплеск ионного тока j частиц с последующим уменьшением тока, как показано на рис.1.1.в.

Из общих соображений следует, что необходимым условием применимости этого метода к многоатомным частицам является выполнение условия

$$K_j^+ \geq K_j^0 + \sum_j K_j^d \quad (1.14)$$

В этом случае внешним электрическим полем можно воздействовать на поверхностную концентрацию ионизирующихся частиц, так как вероятность убыли их в полупериод действия отпирающего ионы импульса

$$a_j(T) = K_j^+(T) + K_j^0(T) + \sum_j K_j^d(T) \quad (1.15)$$

превосходит вероятность убыли их в режиме запираения:

$$b_j(T) = K_j^0(T) + \sum_j K_j^d \quad (1.16)$$

Если же (1) не выполняется, т.е. $a_j(T) \sim b_j(T)$, внешнее электрическое поле не будет влиять на концентрацию частиц на поверхности.

Рассмотрим изменение концентрации j частиц в условиях МН.

Примем следующие упрощающие условия:

а) реакции диссоциации ионизирующихся частиц по различным каналам идут независимо;

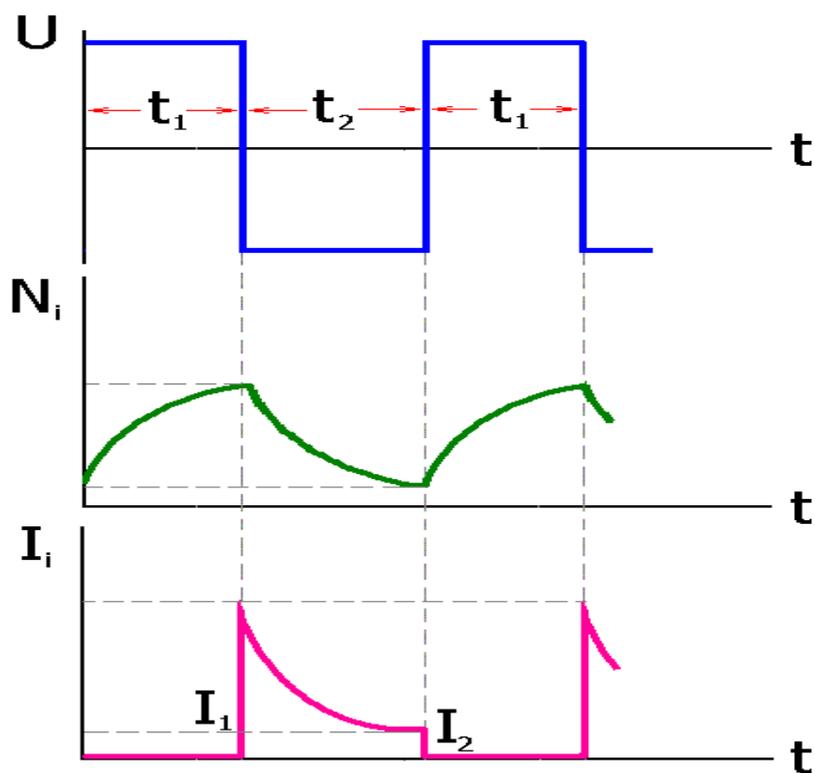


Рис.1.1. Иллюстрация к методу модуляции напряжения: а) форма модулирующего напряжения; б) изменение во времени концентрации адсорбированных частиц на поверхности эмиттера; в) форма импульсов тока десорбирующихся ионов; $T = const; v = const$.

б) константы скоростей всех реакций при $T = const$ не зависят от концентрации частиц в пределах ее изменения.

И режиме запираания ионного тока $0 \leq t_3 \leq f$ (рис.1.1) адсорбирующиеся на поверхность молекулы либо десорбируются в нейтральном состоянии с константой скорости $K_{мол}^0$, либо диссоциируют $K_{мол}^d$; поэтому

$$\frac{dN(t_3)}{dt_3} = \nu - K(T)N(t_3) \quad (1.17)$$

где $K(T) = K_{мол}^0 + \sum_i (K_{мол}^d(T))_i$ - вероятность убыли молекул с поверхности в нейтральном состоянии.

Решение (1.17) с учетом начального условия, что до начала действия запирающего ионы импульса напряжения поверхностная концентрация молекул равна равновесной $N_{мол}(t_3)|_{t_3=0} = N_0$, будет

$$N(t_3) = \frac{\nu}{B(T)} + \left[N_0 - \frac{\nu}{B(T)} \right] \exp[-B(T) \cdot t_3] \quad (1.18)$$

Таким образом, возрастание N описывается экспоненциальной функцией, и скорость роста зависит от суммы констант термодесорбции молекул в нейтральном состоянии $K_{мол}^0(T)$ и реакции химического преобразования в адсорбированном состоянии $K_{мол}^{d*} = \sum_i (K_{мол}^d)_i$.

Теперь посмотрим метод модуляции потока. Пусть на однородный эмиттер при температуре T поступает поток ν молекул сложного состава, и пусть молекулы могут на поверхности частично диссоциировать и образовывать j видов осколочных частиц различного химического состава. Масс- спектр поверхностной ионизации дает информацию не обо всех видах образовавшихся частиц, а лишь о тех вторичных частицах, которые способны ионизироваться путем поверхностной ионизации.

На рис.1.2. показано, как при модуляции падающего потока молекул изменяется поверхностная концентрация j частиц (для простоты принято, что поток прерывается мгновенно, а фоновый ток приборе отсутствует; если эти условия не выполняются, можно ввести поправки, как в [9]. Приложено постоянное напряжения, отбирающее положительные ионы с поверхности.

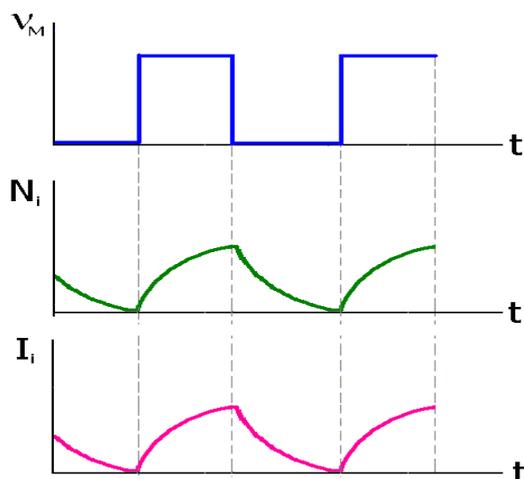


Рис.1.2. Иллюстрация к методу модуляции потока: а) ν - потока поступающих на поверхность частиц; б) $N(t)$ - поверхностной концентрации; в) $I^+(t)$ - поверхностно- ионизационного тока.

Будем пользоваться таким же приближением как в случае модуляции напряжения: реакции диссоциации молекул $K_{\text{мол}}^d$, а также вторичных частиц по различным каналам идут независимо; константы скоростей всех процессов на поверхности не зависят от концентрации частиц на ней, что соответствует малым концентрациям и достигается выбором ν . Пусть в масс-спектре ионов имеется линия молекулярных ионов. Проследим за изменениями концентрации $N(t)$ молекул, испытывающих процессы диссоциации на поверхности в случае модуляции потока.

При отпирании потока ($t = 0 \div f$, рис.1.2) $N(t)$ изменяется в соответствии с уравнением

$$\frac{dN(t)}{dt} = \nu - A(T)N(T),$$

где $A(T) = K_{\text{мол}}^+(T) + K_{\text{мол}}^0(T) + K_{\text{мол}}^{d^*}(T)$ - вероятность убыли молекул в адсорбированном слое, обусловленная термической десорбцией молекул в заряженном и нейтральном состояниях, а также частичной диссоциацией. Решения в интервале времен $0 \leq t \leq f$, когда на поверхность поступает молекулярный поток, с учетом $N(t)|_{t=0} = 0$ будет

$$N(t) = \frac{V}{A(T)} \{1 - \exp[-A(T)t]\} \quad (1.19)$$

Таким образом, поверхностная концентрация молекул возрастает экспоненциально до равновесной $N_0 = \frac{V}{A(T)}$. Поэтому по наклону графика зависимости $\ln \delta \cdot N(t) = \ln[N_0 - N(t)] = f(t)$ можно рассчитывать $A(T)$ и соответственно находить среднее время жизни молекул в адсорбированном слое $\bar{\tau}(T) = \frac{1}{A(T)}$. После прерывания потока ($t > f$), $\nu = 0$ и $N(t)$ начинает уменьшаться, решая уравнение

$$\frac{dN(t)}{dt} = -A(T)N(t) \quad (1.20)$$

в условиях, когда $N(t)|_{t=f} = N_0$, получаем

$$N(t) = N_0 \exp[-A(T)(t - f)] \quad (1.21)$$

Таким образом, по наклону графика зависимости $\ln i_{\text{мол}}(t) = f(t - f)$ также определяется $A(T) = \frac{1}{\bar{\tau}(T)}$.

Таким образом, как при ионизации атомов, так и при диссоциативной ионизации молекул в условиях модуляции потока нарастание и спад ионного тока должны быть симметричными. Отличие же заключается в том, что при ионизации молекулярных потоков в общем случае спад ионного тока не является экспоненциальной функцией. Причем, скорость спада зависит от всех процессов, приводящих к убыли молекул и регистрируемых частиц. Однако, если получаемые в опытах зависимости $\ln i_j(T) = f(t)$ или $\ln \delta \cdot i_j(t) = f(t)$ линейны, то это означает, что в выражениях для

$n_j(t)$ главенствующую роль играет один из входящих в них членов. Это может быть в двух случаях:

1. $A(T) \ll a_j(T)$, т.е. $\bar{\tau}(T) \gg \bar{\tau}_j(T)$.

В этом случае концентрации частиц запишется в виде

$$n_j(t) \cong n_{0j} e^{-A(T)(t-f)}, \quad (1.22)$$

и по изменению во времени j радикалов определяются вероятность убыли и среднее время жизни на эмиттере не j радикалов, а молекул, из которых они образуются. Интересно, что в принципе $A(T)$ можно получать в отсутствие токов молекулярных ионов. Так как $A(T)$ и $a_j(T)$ входят в показатели степени экспоненты, то для реализации этого случая достаточно, чтобы $a_j(T)$ было бы больше $A(T)$ всего в 3-5 раз. На рис.1.3.б схематически изображена такая возможность.

2. При $A(T) \gg a_j(T)$ т.е. $\bar{\tau}(T) \ll \bar{\tau}_j(T)$

формула (1.22) имеет вид

$$n_j(t) = n_{0j} e^{-a_j(T)(t-f)}, \quad (1.23)$$

и только в этом случае по релаксации ионного тока j частиц находят вероятность убыли или среднее время жизни именно этих j частиц (рис.1.3.в).

Чтобы установить, определяются ли по зависимостям $\ln i_j(T) = f(t)$ величины, относящиеся к радикалам или к молекулам, нужны дополнительные сведения. Например, если можно найти $a_j(T)$ по крайней мере для двух видов частиц образующихся при ионизации молекул, то при совпадении величин $a_j(T)$ скорее всего они относятся к величине убыли $A(T)$ молекул; при сильном отличии $a_1(T)$ от $a_2(T)$ большую величину разумно отнести к соответствующему типу частиц. При этом для меньшей из них остается неопределенность.

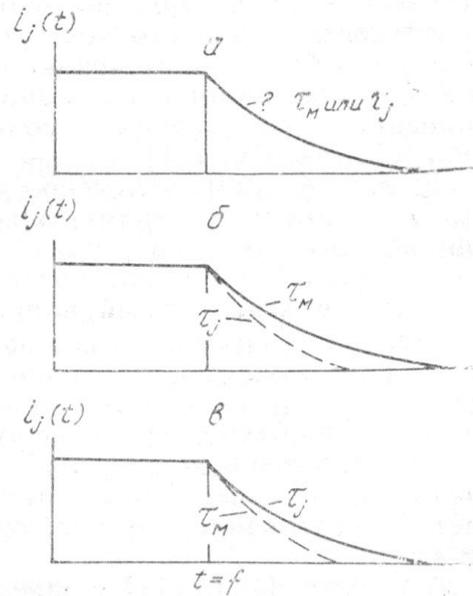


Рис.1.3. Зависимости $i(t) = f(t)$ при адсорбции молекул в условиях модуляции потока: а) спад ионного тока при адсорбции молекул; б) в случае, когда время жизни радикалов τ_j ; скорость спада ионного тока определяется τ_M ; в) если $\tau_j > \tau_M$ то скорость изменения ионного тока определяется τ_j .

3. Экспериментальные исследования поверхностной ионизации молекул органических соединений

Впервые термическая ионизация индивидуальных органических соединений с масс-спектрометрической идентификацией десорбирующихся ионов наблюдали в работе [1]. В качестве термоэмиттеров положительных ионов в ПВИ источнике ионов применялись вольфрамовые проволоки и вольфрамовой проволоки с плотным слоем окислов. В ней был обнаружен ряд органических соединений, способных десорбироваться в виде положительных ионов с поверхности окисленного вольфрама. Однако, вопрос о механизме образования ионов оставался открытым.

Для выяснения механизма термической ионизации органических соединений в [2,3] исследовались распределение термоионов по нормальным составляющим скорости поступательного движения. При этом был использован метод вольтамперных характеристик в области задерживающих поперечных электрических полей (метод "кривых задержек") и было доказано, что этот процесс является равновесным и энергораспределение десорбирующихся ионов соответствует температуре эмиттера. Опыты показали, что в большинстве случаев ионизируются не сами молекулы, а образуемые ими в результате каталитических реакций радикалы и комплексные соединения с водородом.

В работе с использованием метода модуляции напряжения с регулируемым временем запираания [18] в единых экспериментальных условиях проведены независимые определения кинетических характеристик термодесорбции атомов и ионов Cs с поверхности монокристалла (100) Mo. Эксперименты были проведены в высоковакуумной металлической установке с масс-спектрометрической регистрацией ионных токов [19]. Давление остаточных газов в установке составляла $\sim P = 2 \cdot 10^{-8}$ Па.

В качестве адсорбента – эмиттера ионов использовали ленточные монокристаллические образцы из молибдена размером $15 \times 2 \times 0.1$ мм с выходом на поверхность грани (100) в пределах 34 угловых минут. Специальный монтаж токоподводов позволял обеспечивать равномерность температуры вдоль всего образца: максимальная разница температуры вдоль длины образца не превышала $\approx 1^\circ$ на мм. Температуры центральной части ленты определяли при помощи микропирометра ВИМП-015М. Потoki молекул CsCl формировались на центральную часть эмиттера из Кнудсеновской ячейки. Опыты проводили при таких температурах эмиттера ($T > 1000\text{K}$) и Кнудсеновской ячейки, при которых адсорбированные молекулы полностью диссоциируются, а степень покрытия поверхности эмиттера адсорбированными атомами ($\theta < 10^{-3}$) не влияет на термоэмиссионные свойства поверхности. Регистрировали токи десорбируемых положительных ионов Cs^+ в условиях регулируемого

времени запираания ионов модулирующим напряжением. Релаксацию ионного тока можно визуализировать на экране осциллографа. Для этого на выход электрометрического усилителя, предназначенного для измерения сепарированных в масс-спектрометре ионов, подключают осциллограф, который синхронизируется импульсами напряжения, задающими релаксационные процессы. Осциллограммы во всех случаях снимались в следующей последовательности:

- 1) устанавливалась рабочая температура термоэмиттера подбором тока накала;
- 2) затем производилась очистка поверхности термоэмиттера путем кратковременного ($2 \div 3$ с) нагрева до $T \sim 2200\text{K}$;
- 3) и через ~ 25 секунд, после отключения тумблера управления вспышкой, регистрировались осциллограммы импульсов ионного тока.

Выдержка в течении 25 секунд была необходима для установления после термовспышки стабилных релаксационных процессов.

По релаксации ионных токов в условиях регулируемого времени запираания токов были независимо определены значения K^+ и K^0 при различных T температурах эмиттера.

Далее по графикам Аррениуса $\lg K(T) = f(1/T)$ (рис 1.4) были определены энергии активации десорбции E^+ и E^0 , которые равны в условиях десорбции атомных частиц соответствующим теплотам десорбции ионов и атомов ($E^+ = L^+ = 2.10 \pm 0.03 \text{эВ}$), ($E^0 = L^0 = 2.50 \pm 0.03 \text{эВ}$), и предэкспоненциальные множители $\lg C = 13.0 \pm 0.2$ и $\lg D = 13.0 \pm 0.2$.

Для выяснения удовлетворения полученных значений теплот десорбции соотношению Шоттки $L^0 - L^+ = e(\phi - V)$ было найдено значение работы выхода используемого монокристаллического эмиттера методом Ричардсона ($e\phi_p^* = 4.29 \pm 0.03 \text{эВ}$) и методом поверхностной ионизации ($e\phi_u = 4.29 \pm 0.04 \text{эВ}$).

Видно, что полученные значения теплот десорбции атомов и ионов Cs хорошо удовлетворяют соотношению Шоттки.

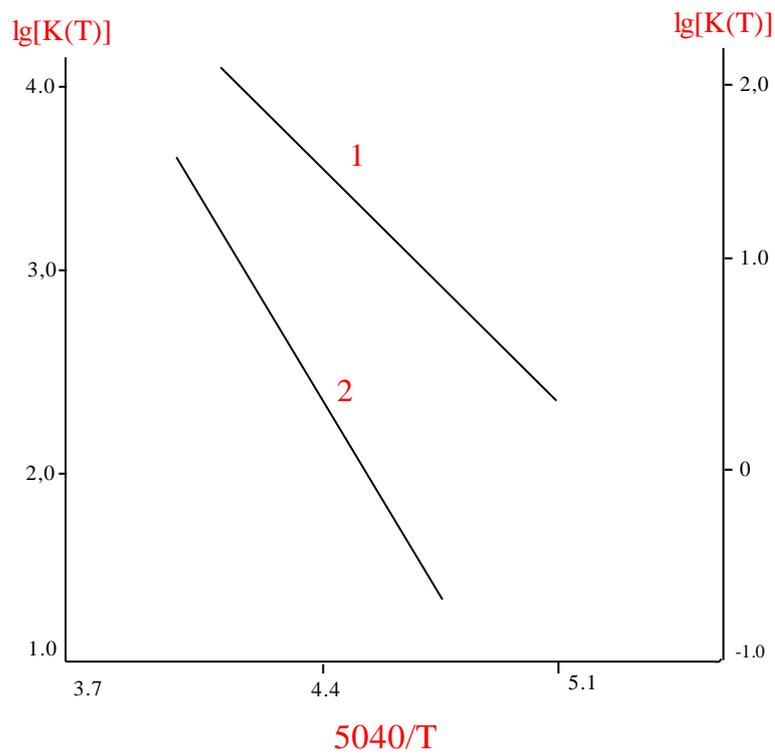


Рис.1.4. Графики Аррениуса для термодесорбции ионов (1) и атомов (2) Cs с монокристаллической грани Mo (100).

Заключения и постановка задачи

Из приведенного выше обзора работ следует, что при ПВИ молекул в схему ионообразования входит дополнительный этап – после адсорбции молекулы испытывают химические преобразования (чаще всего диссоциацию) и лишь затем продукты реакции диссоциации ионизируются путем поверхностной ионизации. По этому этот процесс можно назвать диссоциативной поверхностной ионизацией.

Резкая зависимость от температуры выхода реакций образования ионизирующихся частиц и реакций последующей диссоциации их приводит к тому, что температурные зависимости токов отдельного типа ионов становятся немонотонными. Это свидетельствует о зависимости величины стационарных токов от кинетических характеристик реакций преобразований.

Таким образом, температурные зависимости ионных токов позволяют обнаружить факт проявления этапа диссоциации, однако количественные характеристики этого процесса не могут быть определены в стационарных условиях.

Детальное рассмотрение диссоциативной ПВИ модельных молекул щелочно – галоидных солей в условиях метода модуляции потока и напряжения показало, что при помощи нестационарных процессов ПВИ помимо кинетических характеристик термодесорбции испаряющихся частиц можно производить прямые определения одной из важнейшей для каталитической химии характеристики – времени элементарного акта диссоциации адсорбирующихся молекул на ионизирующей поверхности. Идея таких определений заключается в следующем. В методе модуляции напряжения при диссоциативной ПВИ молекул ЩГС внешнее электрическое поле действует только на термодесорбцию эффективно ионизирующихся путем ПВИ продуктов каталитической реакции диссоциации. Скорость же реакции диссоциации непрерывно поступающих на поверхность молекул с изменением полярности внешнего электрического поля не меняется из-за

того что, во-первых, концентрация частиц в адсорбированном слое мала и реакция протекает в одном направлении и, во-вторых, сами молекулы ЩГС не ионизируются, соответственно поверхностная концентрация частиц не зависит от полярности внешнего электрического поля. Поэтому спад ионного тока щелочного металла в ММН определяется только кинетикой термодесорбции ионов и атомов щелочного металла.

В методе модуляции потока перекрывают молекулярный поток ЩГС. При перекрывании молекулярного потока предварительно адсорбированные молекулы в течение времени и существования на поверхности будут образовывать в адсорбированном слое щелочные металлы, поэтому регистрируемый спад ионного тока щелочного металла содержит в себе информацию как о скорости диссоциации молекул в адсорбированном слое, так и о скорости термодесорбции ионов и атомов металла.

Следовательно, сравнивая релаксационные процессы, полученные ММП и ММН, можно в принципе получить информацию о кинетике реакции диссоциации молекул в адсорбированном слое.

В связи с этим целью данной выпускной квалификационной работе явилось теоретическое рассмотрение и экспериментальное исследование нестационарных процессов диссоциативной поверхностной ионизации многоатомных молекул поверхности окисленного вольфрама; в экспериментальном определении характеристического времени и энергии активации гетерогенной реакции диссоциации многоатомных молекул тетроэтиламмоний хлорида на поверхности окисленного вольфрама.

ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКИ

1. Экспериментальная установка

Для исследования ПВИ многоатомных частиц нестационарными методами требуется специальная масс-спектрометрическая установка (рис.2.1.). Эта установка



Рис.2.1. Внешний вид установки

наряду с исследованием ПВИ в стационарных режимах, должна обеспечивать исследования адсорбционных методик и содержать средства:

- 1) получение сверхвысокого вакуума в рабочей камере с возможностью контроля состава остаточного газа;
- 2) масс-спектрометрическая регистрация десорбирующихся с поверхности ионов;
- 3) наличие системы обеспечивающей как непрерывную подачу исследуемых веществ на ионизирующую поверхность, так и резкое прерывание потока частиц;
- 4) наличие системы чувствительной регистрации и визуализации импульсов ионного тока десорбирующихся ионов;
- 5) включение методов контроля и определения термоэмиссионных характеристик ионизирующей поверхности, обеспечивающих контроль непосредственно в условиях проведения опытов;
- 6) обеспечение надежного определения температуры ионизирующей поверхности;
- 7) наличие коммутации для экспрессного переключения работы установки в разные режимы;
- 8) использование «черной камеры» для замораживания паров органических соединений в составе остаточных газов.

Для обеспечения этих требований была собрана специальная высоковакуумная установка с использованием масс-спектрометра МХ-7304 (τ - спектрометр). Она включает в себя как известные технические требования, описанные ранее в работах так и новые.

2..Вакуумная система

На рис.2.2. показан общий вид и схеме вакуумных узлов высоковакуумной масс-спектрометрической установке.

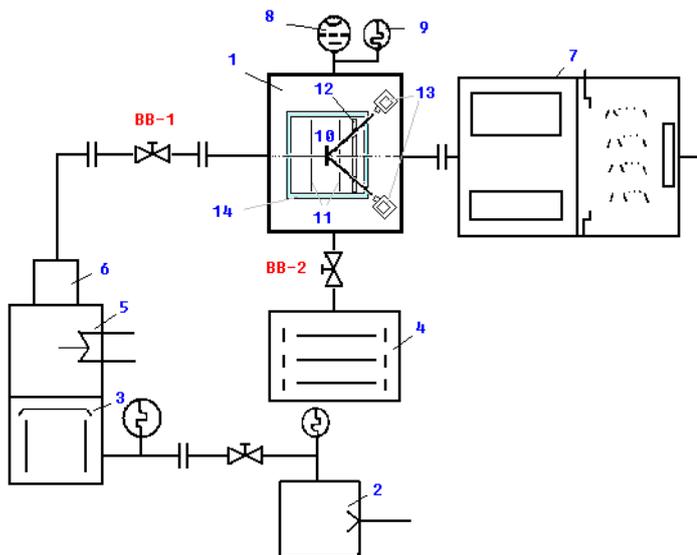


Рис.2.2. Схема вакуумных узлов масс-спектрометрической установки: 1- камера источник ионов; 2- форвакуумный насос; 3- паромасляные насос ЦВЛ-100; 4- магнитноразрядный насос НМД-0,16-1; водяная ловушка; 6- азотная ловушка; 7- масс-анализатор; 8- ионизационный манометр ПМИ; 9- термопарный манометр ПМТ; ВВ-1, ВВ-2 – высоковакуумные вентили.

Для уменьшения давления паров органических соединений в рабочих условиях, в рабочей камере через стенку шасси на которой смонтирован источник ионов пропустили жидкий азот и таким образом создали типа «черной камере» (рис.2.3.).

Откачка производилась сперва форвакуумным насосом (2) и паромасляным насосом ЦВЛ-100 (3), который соединяется с откачиваемым объемом через

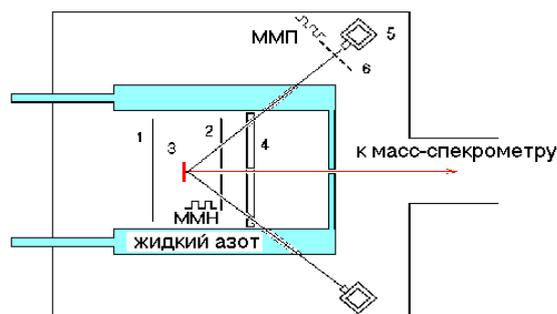


Рис.2.3. «Черная камера»: 1-модулирующие электроды; 2- фокусирующие электрод; 3- эмиттер ионов; 4- жидкий азот; 5- Кнудсеновская ячейка; 6- перекрывающая платина.

водяную ловушку жалюзного типа (5), металлическую азотную ловушку (6) через высоковакуумный вентиль ВВ- 1 (ДУ- 40).

С целью улучшения вакуумных условий и использованием в рабочих условиях безмасляную откачку была введена дополнительная линия откачки, в которой использовался магниторазрядный насос НМД-0.16-1 (4). Насос был подключен к рабочей камере (1) через высоковакуумный вентиль ВВ-2 (ДУ 631, который из-за большой проходной сечении не снижал скорость откачки НМД-0.16-1.

Все узлы вакуумной системы выполнены из нержавеющей стали не фланцевых соединениях с медными прокладками, что позволило проводить длительной прогрев установки.

Прогрев установки в целом до $T \approx 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ осуществляли при работе паромасленного насоса с залитой азотом ловушкой в течении 4-5 часов.

3.Источник ионов и молекулярных потоков

В установке применялся источник ионов поверхностной ионизации рис.2.4.

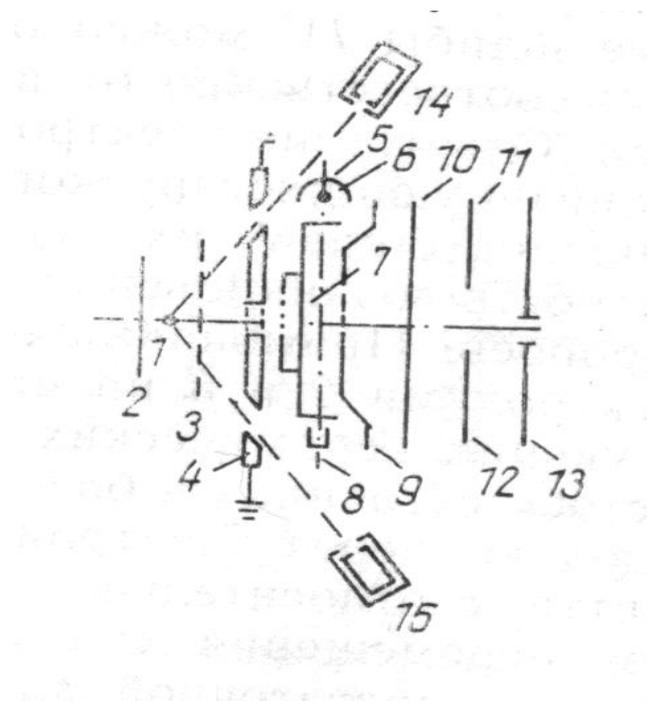


Рис.2.4. Источник ионов: 1 - эмиттер ионов; 2,3 - модулирующие электроды; 4 - разделительный электрод; 5 - электрод, фокусирующий электронный пучок; 6 - термоэмиттер электронов; 7 - ионизационная камера; 8 - приемник электронов; 9 - вытягивающий ионы электрод; 10 - ускоряющий электрод; 11,12 - направляющие электроды; 13 - входная щель масс-анализатора; 14,15 - ячейка Кнудсена.

Источник состоит из термоэмиттера ионов (1), модулирующих электродов (2 и 3) и фокусирующих электродов (4), образующих электронно-фокусирующую систему поверхностно-ионизационного детектора. Модулирующие электроды расположены симметрично относительно эмиттера на расстоянии 1.5-2 мм от него. Электрод (2) имеет по своей продольной оси щель для определения температуры эмиттера оптическим пирометром. В режиме ММП модулирующие электроды были использованы как фокусирующие электроды, а в режиме ММН с их помощи осуществлялась модуляция ионного тока. Эмиттерами Пви источника служили текстурированные вольфрамовые ленты размерами 40x1x0.01мм. Эмиттеры натягивались при помощи танталовых пружин. Длина используемых термоэмиттеров была не менее 40 мм при ширине 1мм, для того чтобы обеспечивалась однородность центральной части термоэмиттера по температуре.

Электроды источников изготовлены из нержавеющей стали. Расстояние и изоляция между электродами были обеспечены с помощью керамических стоек и шайб.

Из-за того, что было необходимо использовать в экспериментах стабильных по плотности молекулярных пучков, в качестве источника молекулярных потоков была использована Кнудсеновские испарители. Они представляют собой кварцевые ампулы с малым отверстием $d \sim 0.8$ мм в центре боковой стенки. Нагревание ампулы осуществлялись пропусканием тока через намотанную непосредственно на ампулу вольфрамовой спиралью. Для равномерного нагрева и тепловой экранировки ампула размещена в кожухе коробчатой формы из тантала.

Отверстие, через которое загружалось исследуемое вещество закрывался молибденовой пробкой. Испаритель молекулярных потоков установился и юстировался так, пройдя через систему диафрагмирующих щелей поступал бы на рабочую часть термоэмиттера (рис.2.4.).

4. Система регистрации ионного тока

В качестве масс-анализатора использовался масс-спектрометр МХ-7304, предназначенный для качественного анализа газов в откачиваемых системах. При анализе газов десорбирующихся с ионизирующей поверхности частиц электроды источнике с ионизацией электроны использовались для дальнейшей фокусировки десорбирующихся ионов.

Масс-спектрометр МХ-7304 является масс-спектрометром динамического типа, принцип действия которого основан на том, что при прохождении ионов анализируемого вещества в поперечном гиперболическом высокочастотном электрическом поле ионы определенной массы имеют ограниченную амплитуду колебаний, в то время как амплитуда колебания остальных ионов неограниченно возрастает со временем. Эти ионы попадают на поверхность электродов и там нейтрализуются. Анализируемые ионы имеют ограниченную амплитуду колебаний, поэтому собираются коллектором, где и регистрируются.

Стационарный ионный ток на выходе масс-анализатора принимался ионно-электронным умножителем открытого типа ВЭУ-1А. Коэффициент усиления умножитель обычно составляет $\sim 10^5$. Ток на выходе умножителя измеряем усилителем постоянного тока (УПТ) масс-спектрометра.

При исследовании нестационарных процессов выход электрометра включался к осциллографу С1-48Б, что позволяло визуально наблюдать и фотографировать процессы изменения ионного тока. Оценка полосы пропускания всей регистрирующей системы производилось по времени затягивания фронта прямоугольного импульса на выходе регистрирующей системы при поступлении на вход экспоненциального сигнала.

5. Методы исследование

Как известно, эффективными термоэмиттерами для ПВИ органических молекул являются окислы тугоплавких металлов.

Ленточные эмиттеры размерами 30x1x0.01 мм вырезали из вольфрамовой жести вдоль направления прокатки. Для текстурирования W – лент, их нагревали в вакууме ($P_{\text{ост}} \sim (2 \div 3) 10^{-7}$ Па) пропусканием переменного тока в течение 3÷4 часов при температуре $T = 2000$ К и затем еще в течение часа при $T = 2500$ К как было рекомендовано в [20].

Окисление термоэмиттеров производилось в кислороде при $P_{\text{O}_2} \approx (1 \div 3) 10^2$ Па и температуре $T \approx 1100$ К. Примеси к кислороду для вольфрамовых эмиттеров не играли решающей роли, поэтому его окисление производили либо кислородом воздуха, либо техническом кислороде.

Следя за изменениями коэффициента черноты излучения ε_λ , когда ε_λ переставая изменяться увеличивали температуру до 1100 К и еще порядка 10 минута продолжали окисление, после этого ток накала ленты медленно уменьшали. Общее время окисления было порядка 40-45 минут.

Температуры ленты при их окислении выбрали по следующим причинам: 1) окисленные вольфрамовые ленты предназначаются для использования при высоких температурах $T \approx 1200$ К, значительное увеличение температуры относительно температуры адсорбции может приводит к изменению окисленного слоя; 2) максимальное увеличение работы выхода при окислении достигается при высоких температурах адсорбции.

Работа выхода термоэмиттеров из окисленного вольфрамовых лент таким способом составляло ~ 6.5 эВ.

Ранние опыты показали, что окисленные ленты значительно быстрее «отравляются» органическими соединениями чем окисленные проволоки. Схема отравления эмиттеров на основе окисленных металлов, работающих в парах органических вещество была предложена в [20] и состоит в следующем: органические соединения, адсорбируясь на поверхности эмиттера, диссоциируют, продукты диссоциации вступают в химические реакции с кислородом окисла и обедняют поверхностный слой кислородом. Для того чтобы сохранялись термоэмиссионные свойства эмиттера,

необходима транспортировка кислорода в приповерхностный слой. В глубокоокисленных вольфрамовых эмиттерах функцию поставщика кислорода выполняют внутренние слои окислов, кислород путем диффузии из толщи окисла выходит на поверхность эмиттера и подокисляет ее. Следовательно, чем глубже слой окисла, тем более стабильной будет эмиссия. Для предотвращения отравления эмиттеров органических соединений в [20] было рекомендовано в вакуумные приборы вводить кислород.

Яркостная температура рабочей части эмиттера определяли при помощи оптического микропирометра ВИМП- 015 М. Микропирометр позволял определить температуру в области от 400 до 4000 °С. При переводе яркостной температуры в истинную монохроматический коэффициент черноты излучения ε_λ принимался:

а) для вольфрамовых эмиттеров $\varepsilon_\lambda = 0.45$;

в) для глубокого окисленных вольфрамовых эмиттеров $\varepsilon_\lambda \approx 1$.

Температуры эмиттера, меньше чем пирометрические в пределах до 600 К определяли по эмпирической зависимости установленной для тонких нитей ($l/d > 10^3$, где l - длина нити, а d - ее диаметр) Ленгмюром и Джонсом или Форсайтом и Ворсингом.

$$\frac{R}{R_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^n$$

где R_0 и T_0 есть произвольно выбранные, соответственно, сопротивление и температура, R - сопротивления эмиттера при T , n - постоянная величина равная 1,2.

Авторы [21] экспериментально с помощью четырех различных методов измерения температуры (пирометрирования, по наклону кривых задержки, по измерению сопротивления и по величине рассеиваемой мощности) показали, что и для ленточных эмиттеров можно применять формулу. Показатель степени n для каждого нового эмиттера необходимо находить по наклону графика $\lg\left(\frac{R}{R_0}\right) = f\left(\frac{T}{T_0}\right)$. На рис.2.5. представлены такие зависимости

для двух эмиттеров из вольфрамовой ленты 10 мкм толщины, 1 мм ширины и 65 мм длины (график 1) и для окисленной вольфрамовой проволоки $d=50$ мкм, той же длины (график 2).

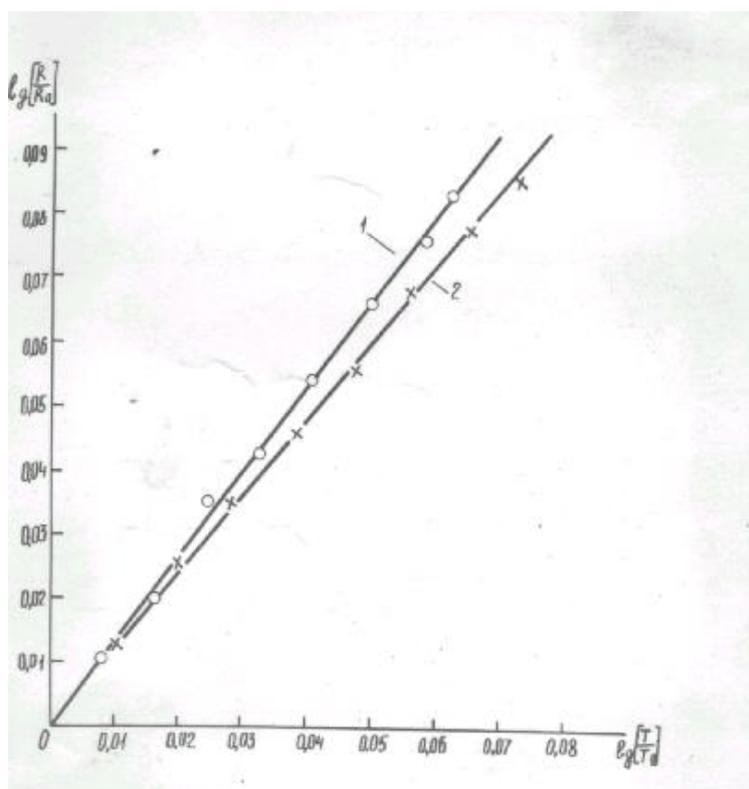


Рис.2.5. Экспериментально полученные зависимости $\lg\left[\frac{R}{R_0}\right] = f\left[\frac{T}{T_0}\right]$ для двух вольфрамовых эмиттеров в пиromетрической области температур 1000÷1200 К; 1- вольфрамовая текстурированная лента $(0,01 \times 1,0 \times 65 \text{ мм}^3)$, $n = 1,3$; 2- окисленная вольфрамовая проволока $d = 50 \text{ мкм}$, $l = 65 \text{ мм}$, $n = 1,2$.

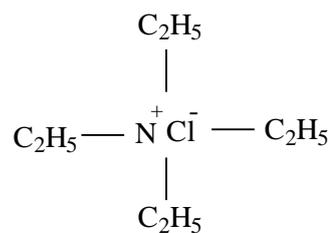
ГЛАВА III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО ВРЕМЕНИ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ ТЕТРАЭТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА

1. Определение кинетических характеристик гетерогенной реакции диссоциации сложных молекул с разрывом C–C связей.

В соответствии с установленными закономерностями ПВИ органических соединений молекулы азотистых оснований адсорбируются с помощью неподеленной пары электронов атома азота, образуя координационную связь с поверхностью. Оттягивания неподеленной пары электрона азота к эмиттеру приводит к образованию на атоме азота частичного положительного заряда. Этот положительный заряд вызывает ослабление β - связей (C–H и C–C) относительного атома азота и происходит разрыв этих связей, который приводит к образованию на поверхности эмиттера радикалов $(M-H)_{ads}$ и $(M-R)_{ads}$. Эти радикалы имеют невысокие значение потенциала ионизации (<6.5 eV) [22] и могут легко отдать свой электрон к эмиттеру и десорбироваться в виде валентно насыщенных устойчивых ионов с 4-х валентным положительно заряженным атомом азота. Плотность тока таких ионов, в некоторые случаях доходить до $\sim 5A/Torr \cdot sm^2$ (в случае адсорбции третичных аминов и их производных на окисленном вольфраме).

Для определения кинетических характеристик термодесорбции ионов – продуктов гетерогенной реакции диссоциации органических молекул с разрывом C–C связи нестационарными процессами поверхностной ионизации были выбраны молекул тетраэтиламмоний хлорида $(C_2H_5)_4NCl^-$, так как поверхностная ионизация этих органических соединений в стационарных условиях при ионизации на окисленной вольфрамовой ленте были хорошо изучены [23,24].

Структурная формула молекул приведены ниже:



Из приведенных структур молекул видно, что выбранные радикалы образуются при разрыве $C-C$ и $C-H$ связей. Наша цель заключалась в том, чтобы определить кинетических характеристик термодесорбции ионов радикалов $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2$ с $(m/z = 86)$ с разрывом $C-C$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_2\text{H}_4$ с $m/z = 100$ продуктов гетерогенной реакции диссоциации молекул с разрывом $C-H$ связи при адсорбции молекул тетраэтиламмоний хлорида.

Эмиттером(адсорбентом) служила вольфрамовая лента толщиной 10 мкм, длиной 40 мм и шириной 1мм. Методы изготовления, подготовки эмиттеров и определения их термоэмиссионные свойства приведены в глава II.

Масс-спектры полученные при ионизации этих молекул на поверхности окисленного вольфрама приведены на рис.3.1.

Из полученных экспериментально масс-спектров видно, что спектры малолинейчатые и базовыми линиями является линии ионов $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2$ с $(m/z = 86)$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_2\text{H}_4$ с $m/z = 100$ при адсорбции молекул тетраэтиламмоний хлорида на поверхности окисленного вольфрама. В масс-спектре наблюдается небольшой квазимолекулярный пик $(M-H)^+$. Полученные температурные зависимости приведены на рис.3.2., токи ионов с массовым числом $m/z = 86$ и $m/z = 100$ в пределах ошибок хорошо согласуются с результатами полученными ранее [23].

После того, как выяснили эффективную ионизацию продуктов гетерогенной реакции диссоциации выбранных молекул, нами были проведены эксперименты по определению кинетических характеристик

термодесорбции диссоциативной поверхностной ионизации многоатомных молекул азотистых оснований методом модуляции напряжения и потока.

На рис 3.3 – 3.4 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

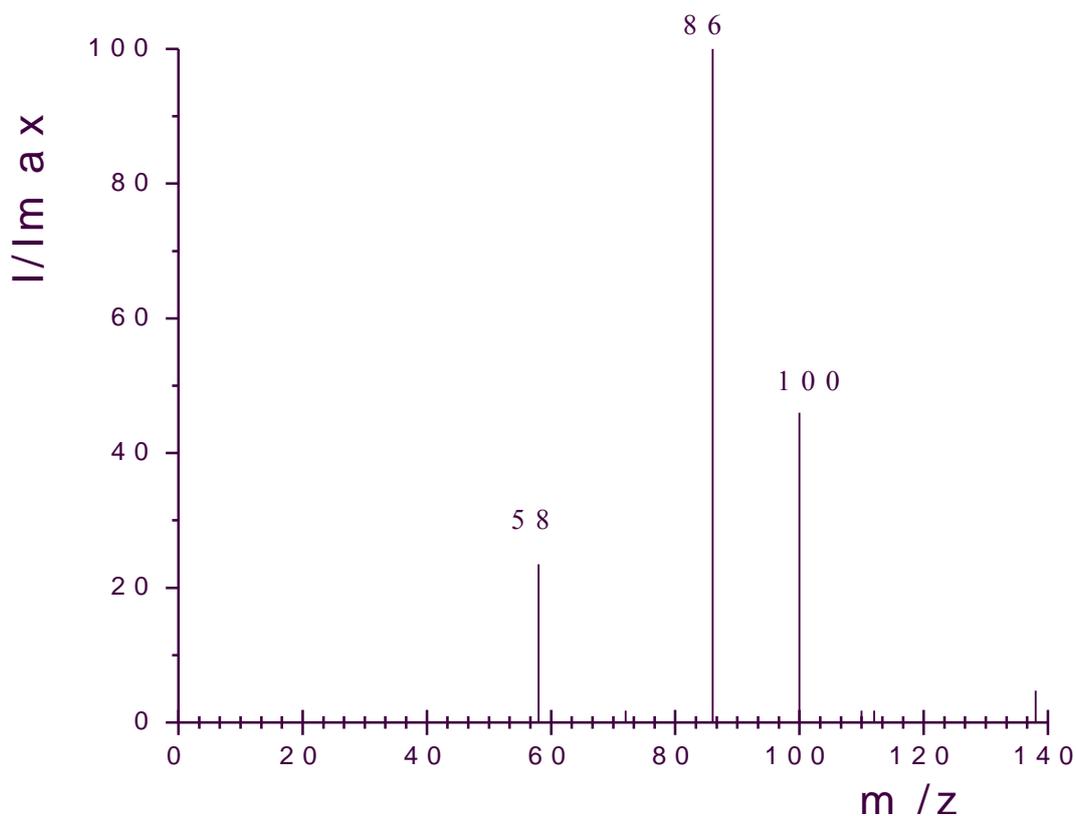


Рис.3.1. Масс- спектр ПВИ тетраэтиламмоний хлорида на окисленном вольфраме ($T_s = 1000K$).

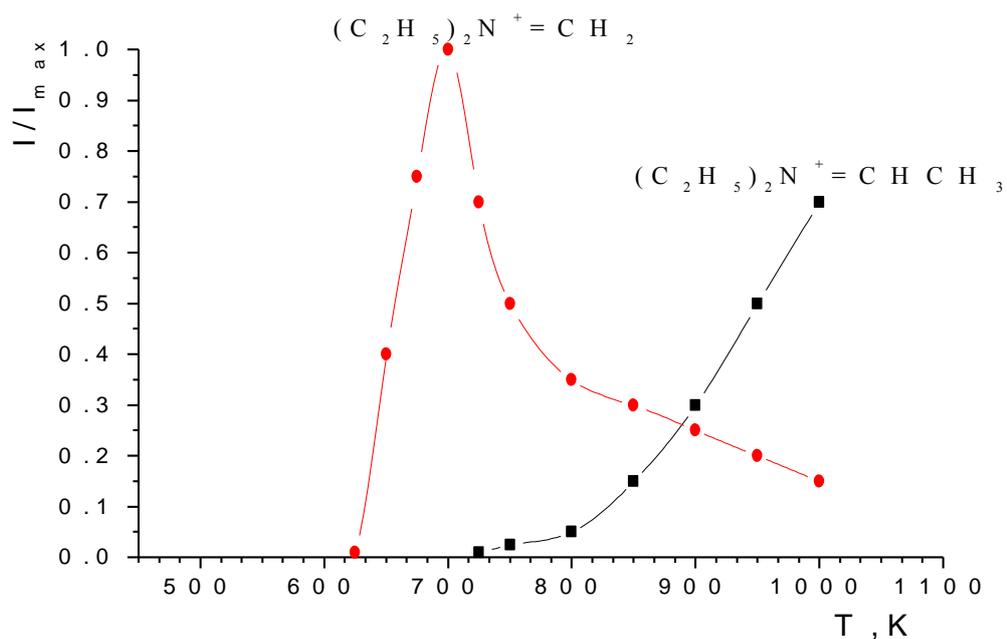


Рис. 3.2. Температурные зависимости тока ионов $(C_2H_5)_2N^+ = CH_2$ и $(C_2H_5)_2N^+ = CHCH_3$ при адсорбции тетраэтиламмоний хлорида.

времена жизни $\tau_i(T) = \frac{1}{K_i(T)}$ обусловленные процессами диссоциативной поверхностной ионизации при адсорбции многоатомных молекул тетраэтиламмоний хлорида на поверхности окисленного вольфрама. При каждой температуре, определив по осциллограмме начальный всплеск i_{max} и величину стационарного тока i_0 , были определены коэффициент ионизации β_i^* . Коэффициент ПВИ, который зависит от температуры составлял $0,70 \div 0,86$

интервале температур эксперимента. Необходимо отметить что, температурный интервал в нашем случае (рис.3.3) оказался небольшим, ($\Delta T \sim 60 \div 70K$) существенно меньшим чем при адсорбции более легких молекул на окислах вольфрама. Это мы объясняем тем что, молекул диссоциация многоатомных частиц приводит к отравлению эмиттера. Это объяснение подтверждается с полученными значениями коэффициентами ионизации β_i^* .

Используя полученных результатов для констант скоростей термодесорбции $K_i(T)$ по зависимостям $\ln \Delta i_i(t) = f(t)$ и рассчитанным при различных температурах коэффициента ионизации β_i^* 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 адсорбции многоатомных молекул приведены на рис 3.4. По графикам Аррениуса были вычислены кинетические характеристики термодесорбции для радикалов $(C_2H_5)_2NCH_2$ с ($m/z = 86$) при адсорбции молекул тетраэтиламмоний хлорида а также соответствующие предэкспоненциальные множители в кинетической уравнении непрерывности. Полученные результаты в пределах экспериментальных ошибок соответствует результатам полученных другими авторами [24-26] при исследовании тех же радикалов при адсорбции других многоатомных органических молекул азотистых оснований. В нашем случае температурный интервал более узкий, значения коэффициента ионизации β_i^* меньше чем полученных ими для тех же радикалов при адсорбции других молекул. Это мы связываем изменением поверхности за счет изменении поверхностной концентрации продуктов диссоциации реакции так как в нашем случае мы имеем дело с молекулами, у которых число атомов существенно больше чем в ранее исследованных случаях.

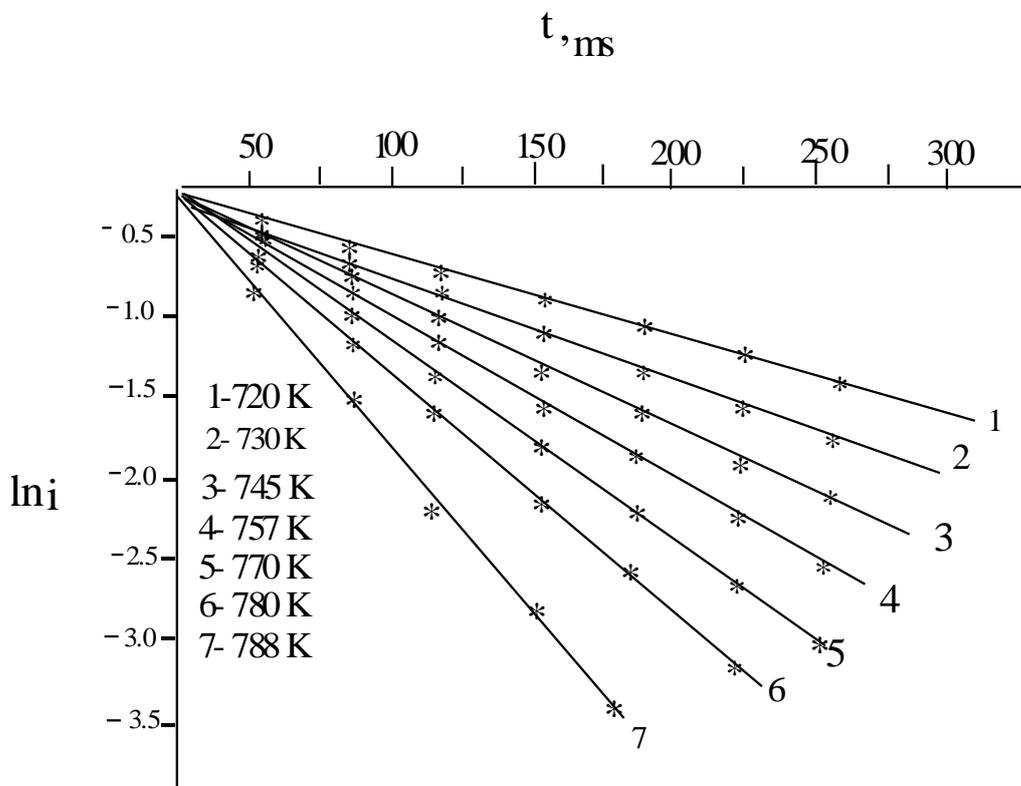


Рис.3.3. Зависимости $\ln I_i(t) = f(t)$ при адсорбции молекул тетраэтиламмоний хлорида в ММН.

$\lg[K(T) \cdot \beta(T)]$

$\lg[K(T)]$

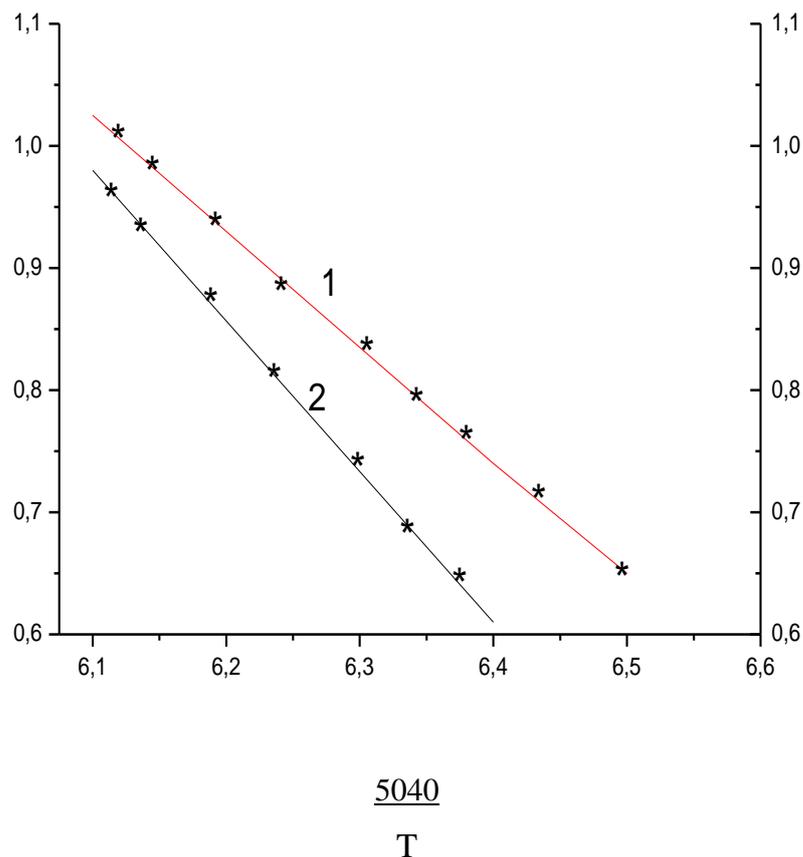


Рис.3.4. Зависимости $\lg[K(T) \cdot \beta(T)] = f\left(\frac{5040}{T}\right)$ для ионов $(C_2H_5)_2NCH_2$ ($m/z = 86$) при адсорбции молекул тетраэтиламмоний хлорида в условиях ММН(1) и ММП(2).

2. Определение кинетических характеристик гетерогенной реакции диссоциации сложных молекул с разрывом C–H связей

В дальнейшем была исследована ПвИ при адсорбции молекул тетраэтиламмоний хлорида $(C_2H_5)_4NCl^-$ ($m/z = 165$), с образованием ионов $(M - R)_\beta^+$ методом модуляции напряжения и потока.

Нестационарными методами ПИ была исследована диссоциативная поверхностная ионизация тетраэтиламмоний хлорида молекул. Как с разрывом C – C связи в методе модуляции напряжения и в этом случае спад ионного тока описывался экспоненциальной функцией, и по наклону графиков $\ln \Delta i(t) = \ln \Delta i_{\max} - K(t)(t - f)$ были определены средние времена жизни $\tau(T) = \frac{1}{K(T)}$ обусловленные процессами термодесорбции и гетерогенных реакций диссоциации.

По графикам Аррениуса были вычислены кинетические характеристики термодесорбции ионов радикалов $(C_2H_5)_2NC_2H_4$ ($m/z = 100$) при адсорбции молекул тетраэтиламмоний хлорида и новокаина, а также соответствующие предэкспоненциальных множителей методом модуляции потока $K(T) \cdot \beta(T)$ определены энергии активации десорбции и энергии гетерогенной реакции диссоциации многоатомных ионов $(M - R)_\beta^+$, а также предэкспоненциальные множители:

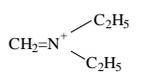
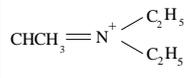
$$K_{100}^+ = \frac{1}{\tau_{MMH}} = 10^{(10,0 \pm 1,0)} \cdot \exp\left[-\frac{1,1eV}{kT}\right]; \lg D^* = 10.0$$

$$K_{100}^d = \frac{1}{\tau_{MMH}} = 10^{(8,8 \pm 1,0)} \cdot \exp\left[-\frac{0,9eV}{kT}\right]; \lg D^* = 8.8$$

Из полученных результатов по определению времени жизни частиц ММП видно что, во всем температурном интервале полученного средние времена жизни $\tau_{MMP} = \frac{1}{K_{MMP}}$ в 3 ÷ 5 раза больше чем времени определенные в ММН $\tau_{MMH} = \frac{1}{K_{MMH}}$, $(C_2H_5)_2NCH_2$ с ($m/z = 86$) и $(C_2H_5)_2NC_2H_4$ с ($m/z = 100$) и в случае ММП экспоненциально. 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 методике модуляции потока скорость релаксационного процесса определяется более медленным этапом в ионообразовании и учитывая, что в обоих случаях графики зависимости $\ln \Delta i(t) = f(t)$ линейны, полученных результатов в ММП можно отнести к величине $\tau_d = \frac{1}{K_M^d}$ в адсорбированном слое. В ММН всплеск 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 лишний раз отметить, что в этом интервале температур временные зависимости тока ионов были экспоненциальными и изменялись только при изменении температуры. При $T = const$ результаты были повторяемые. Кроме того во всех случаях токи молекулярных ионов были намного меньше чем тока ионов исследуемых радикалов. По этому для осмысления полученных результатов провели сравнения с результатами полученных ММН. В таблице приведены, обобщены результаты определений кинетических характеристик для частиц, образующихся на поверхности окисленного вольфрама при адсорбции тетраэтиламмоний хлорида.

Определение характеристик взаимодействия частиц с поверхностью
окисленного вольфрама

Вещества	Десорбирующиеся ионы	Диапазон температуры (K)	E ⁺ eV	lgC	E ^d eV	lgG	E ^{0*} eV	lgD
Тетраэтиламмоний хлорида $C_8H_{20}NCl$ ($M = 165$)		720-788	1.4	11.3	1.10	9.6	1.5	12.0
Тетраэтиламмоний хлорида $C_8H_{20}NCl$ ($M = 165$)		685- 730	1.1	9.8	0.9	8.2	-	-

Заключение

Диссоциативная поверхностная ионизация молекул предполагает десорбцию в виде ионов-продуктов реакции диссоциации исходных молекул на поверхности адсорбента(эмиттера). В соответствии с этим она включает в себе следующие стадии: поступление молекул на поверхность (например, из пара или в виде пучка), их адсорбцию, реакции диссоциации молекул на поверхности, термодесорбцию продуктов реакций в виде ионов, нейтрале и (или) их дальнейшее разложение на поверхности.

В последние годы в физической электронике чётко обозначили процесс перехода от достаточно продвинутых исследований взаимодействия атомных частиц к изучению взаимодействия комплекса атомных частиц. Это и адсорбция многоатомных молекул, и их гетерогенные реакции, и проблемы десорбции крупных молекул, и нелинейные, неаддитивные эффекты – проявления « коллективизма» при распылении твердых тел ускоренными полиатомными ионами, наконец, это исследования в области взаимодействия биомолекул и ионов с биоматериалами. Во всех этих случаях особенно важно знание кинетики этих процессов, выявление кинетических характеристик – характеристического времени элементарного акта и энергии активации процесса.

Поэтому в работе была поставлена задача исследовать в одинаковых экспериментальных условиях эксперимента одни и те же системы адсорбат – адсорбент обоими методами. Для этого необходимо было подобрать адсорбаты – многоатомные молекулы органических и биоорганических веществ, эффективно ионизирующихся на поверхности нагретого адсорбента в виде продуктов диссоциации исходных молекул $K_i^+ \geq K_i^0 + K_{im}^d$ и создать экспериментальной установкой с «черной» камерой.

В настоящей работе эти нестационарные методы ПВИ развиты по отношению к адсорбции многоатомных молекул и экспериментально с помощью высоковакуумной масс- спектрометрической установки с использованием «черной камеры», все стенки которой охлаждены жидким

азотом, методами МН и МП исследована адсорбция и диссоциативная ПВИ тетраэтиламмоний хлорида на поверхности окисленного вольфрама и определены K^+ и E^+ для радикалов $(CH_3)_2NCH_2$ и $(C_2H_5)_2NCH_2$ совпадающие в пределах ошибок с предыдущими определениями этих величин для этих же радикалов но разных исходных молекул и впервые - K^d и E^d для реакции диссоциации адсорбированной молекулы по $(C-C)_\beta$ и $(C-H)_\beta$ связи для молекул тетраэтиламмоний хлорида.

В выпускной квалификационной работе была изучена кинетика всех этих стадий путем измерения фактически только изменения токов десорбируемых ионов в условиях изучения нестационарных процессов ПВИ на основе проведенное ранее теоретическое рассмотрение методов модуляции потока (ММП) и модуляции напряжения (ММН) применительно к диссоциативной ПВИ молекул. Но полученные в эксперименте методом МП величины τ и E не могли быть отнесены однозначно ни к характеристикам молекул, ни к характеристикам продуктов их диссоциации. Для интерпретации результатов ММП требуются дополнительные сведения. Такими дополнительными сведениями, стали результаты изучения одних и тех же систем адсорбат-адсорбент в одинаковых экспериментальных условиях обоими методами ММН и ММП. Если величины кинетических характеристик, полученные обоими методами, совпадут, то тогда это указывает на случай, когда $K_M \gg K_i$ и полученные характеристики следует отнести к десорбции ионизируемым продуктам диссоциации исходных молекул. В случае несовпадения результатов двух методов, значения полученные ММП следует отнести к кинетическим характеристикам исходных молекул ($K_M > K_i$). Если при этом в качестве системы адсорбат-адсорбент выбрать молекулы не десорбирующиеся с поверхности адсорбента в виде молекулярных ионов, а диссоциирующие на поверхности адсорбента с образованием легкоионизируемых путем ПВИ радикалов, то в выражении полученной для изменение тока ионов $K_M(T) \cong K_{Mi}^d(T)$. Поэтому при использовании в одинаковых экспериментальных условиях ММН и ММП

можно определить кинетику всего процесса диссоциативной ПВИ молекул, определяет не только кинетические характеристики продуктов диссоциации исходных молекул, но и кинетические характеристики гетерогенной реакции диссоциации сложных молекул с получением ионизируемых многоатомных частиц – константу скорости реакции диссоциации K_M^d или характеристическое время реакции диссоциации $\tau_d = \frac{1}{K_M^d}$, энергию активации реакции E_M^d и энтропийный множитель G^* .

Поэтому в выпускной квалификационной работе была поставлена задача исследовать в одинаковых экспериментальных условиях эксперимента одни и те же системы адсорбат – адсорбент обоими методами. Для этого необходимо было подобрать адсорбаты – многоатомные молекулы органических и биоорганических веществ, эффективно ионизирующихся на поверхности нагретого адсорбента в виде продуктов диссоциации исходных молекул $K_i^+ \geq K_i^0 + K_{im}^d$ и создать экспериментальной установку с «черной» камерой.

В выпускной квалификационной работе исследована адсорбция и диссоциативная ПВИ тетраэтиламмоний хлорида на поверхности окисленного вольфрама и определены K^+ и E^+ для радикалов $(C_2H_5)_2NC_2H_4$ совпадающие в пределах ошибок с предыдущими определениями этих величин для этих же радикалов но разных исходных молекул и K^d и E^d для реакции диссоциации адсорбированной молекул по $(C-C)_\beta$ и $(C-H)_\beta$ связи для молекул тетраэтиламмоний хлорида.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Зандберг Э.Я., Расулев У.Х. Поверхностная ионизация молекул анилина // ЖТФ. – 1968. – Т. 172. – С. 885-888.
2. Зандберг Э.Я., Расулев У.Х. Поверхностная ионизация органических соединений. // Успехи химии. – 1982. – Т. 51, № 9. – С. 1425-1446.
3. Назаров Э.Г., Расулев У.Х. Нестационарные процессы поверхностной ионизации. – Ташкент. Фан. – 1991, – 204 с.
4. Kawano W., Kenpo T. Thermal Positive Ion production from KCl Impinging upon Re: comparison between Theory and Experiment // J. Chrm. Phys. – 1984. – Vol. 81, № 81. – P. 6310-6312.
5. Kawano W., Kenpo T. Temperature Dependence of Thermal Positive Ion Production from Sodium Bromide Molecules Incident upon a Glowing Rhenium Surfase // J. Chrm. Phys. – 1984. – Vol. 81, № 3. – P. 1248-1251
6. Kawano W., Kenpo T. General Expressions of Positive and Negative-Ionic Emission Currents in Dissociative Self-Surfase ionization of binary Salt // Int. J. Mass Spectrom. and Ion. Phys. – 1983. – Vol . 54, – P. 127-134.
7. Kawano W., Kenpo T. , Widaka Y. Determination of the Vapor Pressures of cesium Chloride by Molecular Beam Surfase Ionization // The Chemical Society of Japan. – 1984. – Vol. 57, № 2. – P. 581-582.
8. Kawano W., Kenpo T. , Widaka Y. Determination of the Vapor Pressures of Lithium Iodide and Potassium Chloride by Molecular beam Surfase Ionization // Bull. Chem. Soc. of Japan. – 1984. – Vol. 57, № 12. – P. 3399-3402.
9. Назаров Э.Г., Расулев У.Х., Рахмонов Г.Т. Исследования кинетики гетерогенной реакции диссоциации молекул // Изв. АН СССР. – 1988. – Т.52. № 8. – С. 1481-1486.
10. Kawano W., Kenpo T. , Widaka Y. Temperature dependence and time of Thermal Posirive Ion Production through Dissociation of Lithium Chloride Molecules Impinging oh a Heated Rhenium Surface //Int. J. Mass Spectrom. and Ion. Phys. – 1984. – Vol. 62. – P. 137-153.

11. Пальмер Г. Масс-спектрометрия твердой фазы высокой чувствительности // Успехи масс-спектрометрии. Под ред. Уолдрона Дж. Д. М.: ИЛ. – 1963. – С. 95-106.
12. Фомин О. К., Хахаев А. Д., Хомиченко А. А. Метод пиролитической масс-спектрометрии с поверхностной ионизацией частиц в исследовании генезиса антраксолитов // Материалы 2 Российского совещания по органической минералогии. Петрозаводск. – 2005. – С. 163-164.
13. Исхакова С. С., Михайлин А. В., Расулев У. Х., Сагатов Я. Р., Хасанов У. Термодесорбционный поверхностно-ионизационный индикатор наркотиков и других лекарственных препаратов // Журн. Аналит. Хим. – 2004. – Т. 53, № 1. – С. 58-63.
14. Han, J., Zemlyanov D. Y., and Ribeiro F. H. Interaction of O₂ with Pd Single Crystals in the range 1-150 Torr: Surface Morphology Transformations // Surface Science. – 2006. 600. – P. 2730–2744.
15. Mulla, S. S., Chen N., Cumararatunge L., Blau G. E, Zemlyanov D. Y., Delgass W. N., Epling W. S., Ribeiro F. H. Reaction of NO and O₂ to NO₂ on Pt: Kinetics and Catalyst Deactivation // Journal of Catalysis. – 2006. 241. – P. 389-399.
16. Грибов Л. А., Новаков И. А., Павлючко А. И., Кулаго И. О., Орлинсон Б. С. Спектроскопическое вычисление энергии диссоциации СН – связей этана, пропана, бутана, изобутана, пентана, гексана и неопентана по частотам фундаментальных колебаний // Ж. Структурной химии. – 2003. – Т. 44, № 6. – С. 1042-1051.
17. Tamasi G., Botta F., Cini R. DFT-molecular modeling analysis of C–H/N and C–H/S hydrogen bond type interactions in selected platinum–purine/pyrimidine complexes // Journal of Molecular Structure. THEOCHEM. – 2006. 766. – P. 61-72.
18. Rasulev U. Kh. Surface ionization of organic compounds and its application // Proceedings of Symposium of Surface Scienc. – Austria, March 3-9 2002. – P. 37-39.

- 19.Рахманов Г.Т., Саидумаров И.М., Худоева Х.К. и академик Расулев У.Х. Определение кинетики диссоциативной поверхностной ионизации молекул новокаина и лидокаина на окислах вольфрама // Докл.АН РУз. – 2008. – № 5. – С. 26-29.
- 20.Расулев У.Х. Поверхностная ионизация органических и биоорганических соединений и ее использование в аналитической химии // Международный Форум «Аналитика и аналитики». –Воронеж. – 2-6 июня 2003. – Т. 2. – С. 569.
- 21.Rasulev U.Kh., Khasanov U., Palitcin V.V. “Surface ionization methods and devices of indication and identification of nitrogen-containing base molecules” // J.Chromatogr. A. – 2000. – P. 3-18.
- 22.Назаров Э.Г., Расулев У.Х., Рахмонов Г.Т. Определение характеристического времени гетерогенной реакции диссоциации молекул // Письма в ЖТФ. – 1987. – Т. 13, Вып. 6. – С. 354-357.
- 23.Rasulev U.Kh., Khasanov U., Islamov T.K., Shakhitov M.M., Usmanov D.T. Surface-ionization mass-spectrometry. Selective determination of trace amounts of opioids in urine // Problems of Forensic Science, XLIII. – 2000 – P. 237-242.
- 24.Rasulev U.Kh., Khasanov U., Nabiev U.O., Islamov T.Kh. Surface Ionization mass spectrometry of psychotropic preparations: tricycles antidepressants // Uzb. Journ. Phys. – 2000. – V. 2, № 1, – P. 63-72.
- 25.Diban N., Ruiz G., Urtiaga A., Ortiz I. Granular activated carbon for the recovery of the main pear aroma compound: Viability and kinetic modelling of ethyl-2,4-decadienoate adsorption // Journal of Food Engineering. – 2007. 78. – P. 1259–1266.
- 26.Sun Y., Law D. C., Visbeck S. B. and Hicks R. F. Kinetics of tertiarybutylphosphine adsorption and phosphorus desorption from indium phosphide (0 0 1) // Sur. Sci. – 2002. – P. 256-262.
- 27.<http://dic.academic.ru/dic.nsf/meditem/1515>.
- 28.<http://www.vehi.net/brokgauz/index.html>.
- 29.<http://www.xumuk.ru/toxicchem/92.html>.

30. <http://www.nobf.ru/drugs/types/narkotik/geroin/>.

31. <mailto:rhicks@ucla.edu>.