Uzbek Journal of Physics
Vol.21(№6) 2019 PP.351-355

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИССОЦИАТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ИОНИЗАЦИИ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ АЗОТИСТЫХ ОСНОВАНИЙ И ТЕРМОДЕСОРБЦИИ ЕЕ ПРОДУКТОВ

И.М. Сайдумаров[1], Д.Т. Усманов[2]

[1]Ташкентский государственный технический университет, Ташкент, Узбекистан
saidilh@mail.ru
[2]Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Ташкент, Узбекистан
(Получена 11.10.2019)

Юқори вакуумли масс-спектрометрик қурилмасида, деворлари доимо суюқ азот билан совутиб турилувчи «қора камера» дан фойдаланган ҳолда кучланишни бошқариш усули орқали кўп атомли заррачаларнинг оксидланган вольфрам сиртидаги сиртий ионлашиши ва адсорбцияси ўрганилди. Тажриба йўли билан кўп атомли имипрамин, амитриптилин, новокаин, тетраэтиламмоний хлорид ва лидокаин молекулаларининг диссоциатив сиртий ионлашиш натижасида ҳосил бўлган $(CH_3)_2N^+=CH_2$, $(C_2H_5)_2N^+=CH_2$ ва $(C_2H_5)_2N^+C_2H_4$ радикаллар учун сиртий ионлашишнинг асосий тавсифи (ионлашиш коэффициенти β^+) аниқланди.

Адсорбция и поверхностная ионизация многоатомных молекул на поверхности окисленного вольфрама исследованы методами модуляции напряжения с помощью высоковакуумной масс-спектрометрической установки с использованием «черной камеры», все стенки которой охлаждаются жидким азотом. Экспериментально определена основная характеристика ПвИ, коэффициент ионизации β^+, для радикалов $(CH_3)_2N^+=CH_2$, $(C_2H_5)_2N^+=CH_2$ и $(C_2H_5)_2N^+C_2H_4$ при диссоциативной ПвИ многоатомных молекул имипрамина, амитриптилина, новокаина, тетраэтиламмоний хлорида и лидокаина.

Adsorption and surface ionization of imipramine and amitriptyline on the surface of oxidized tungsten were studied by methods of voltage modulation using a high-vacuum mass spectrometer installed with a "black camera", all the walls of which are cooled by liquid nitrogen. The basic characteristic of surface ionization have been experimentally defined – the ionization coefficient for the radicals $(CH_3)_2N^+=CH_2$, $(C_2H_5)_2N^+=CH_2$ and $(C_2H_5)_2N^+C_2H_4$ for polyatomic molecules of imipramine, amitriptyline, procaine, tetraethylammonium chloride and lidocaine.

К настоящему времени масс-спектрометрически методом повехностной ионизации (ПвИ) исследованы более 500 органических и биоорганических соединений на эмиттерах из различных материалов. Это следующие соединения – амины, гидразины и их производные, включающие различные физиологически активные вещества, четвертичные соли аминов, арсины и фосфины, некоторые ароматические углеводороды и кислородсодержащие соединения, металлоорганика и бензоил содержащие соединения. Установлено, что молекулы органических растворителей (кетоны, альдегиды, спирты, простые углеводороды) и простые газы (H_2, N_2, CO_2, CO, H_2O) практически не ионизуются путем ПвИ.

Среди исследованных классов веществ азотистые основания – амины, гидразины и их производные, ионизуются путем ПвИ наиболее эффективно. Почти каждая вторая – пятая молекула третичных аминов и их производных,

поступающая на поверхность, приводит к десорбции ионов [1]. Установлены основные закономерности и особенности ПвИ азотистых оснований. Сформулированы простые правила образования ионов, позволяющие предсказывать состав ионов в масс-спектрах ПвИ аминов, их производных и оценивать плотности токов ионов. Эти правила основаны на высокой селективности ПвИ к соответствующим потенциалам ионизации исследуемых частиц, на факте образования ионов с насыщенными связями, которые в случае аминов могут быть представлены в виде ионов с четырехвалентным положительно заряженным атомом азота [2].

ПвИ является одним из немногих методов, способных образовать ионы в атмосфере воздуха. При этом, так как путем ПвИ образуются ионы с наименьшей энергией образования, в газовой фазе отсутствуют ионно-молекулярные реакции с переносом заряда. Отсутствие электронов в случае ПвИ исключает возможность дополнительной ионизации молекул в газовой фазе. Поэтому масс-спектры ПвИ, полученные в вакууме и в атмосфере воздуха, практически одинаковы и различаются лишь наличием кластерных ионов, полученных прилипанием к ионам в газовой фазе полярных молекул воды и молекул самих аминов [3].

В соответствии с установленными закономерностями ПвИ органических соединений процесс адсорбции молекул азотистых оснований происходит с помощью неподеленной пары электронов атома азота, образуя координационную связь с поверхностью [2, 4].

Адсорбция и поверхностная ионизация молекулы на поверхности окисленного вольфрама исследованы методами модуляции напряжения с помощью высоковакуумной масс-спектрометрической установки с использованием «черной камеры», все стенки которой охлаждаются жидким азотом.

При изучении ПвИ органических соединений в стационарных условиях было найдено, что молекулы сложного состава могут претерпевать на поверхности нагретого термоэмиттера реакции диссоциации по различным каналам, и в результате образуются вторичные частицы, которые способны ионизоваться с высокой эффективностью ионизации [5].

В данной работе для определения коэффициента поверхностной ионизации гетерогенной реакции диссоциации многоатомных молекул азотистых оснований и термодесорбции ее продуктов при адсорбции на поверхности W_xO_y мы использовали метод модуляции напряжения.

Пусть на однородный эмиттер поступает не изменяющийся во времени постоянный поток молекул, на поверхности эмиттера эти молекулы могут частично превращаться в *i*-виды частиц. На рис. 1 показано изменение концентрации и тока во времени, когда на отрезке времени 0–*f* между эмиттером и вытягивающим электродом подается задерживающая ионы разность потенциалов U.

Концентрация ионизируемых частиц, образованных при химических превращениях, возрастает, а при изменении полярности электрического поля ($t = f$) концентрация адсорбированных частиц начинает падать. Поэтому в коллекторной цепи возникает всплеск ионного тока *i*-частиц с последующим уменьшением тока, как показано на рис. 1*в*.

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

$$dN(t)/dt = \nu - K(T)N(T), \qquad (1)$$

где ν – поток частиц, поступающих на поверхность, T – температура адсорбента или сумма констант скоростей всех гетерогенных процессов, влияющих на поверхностную концентрацию ионизируемых частиц.

Помимо этого, используя метод модуляции напряжения, можно определить одну из важнейших характеристик ПвИ – коэффициент поверхностной ионизации β [6]:

$$\beta = \frac{i_{\max} - i_0}{i_{\max}} = \frac{\Delta i_{\max}}{i_{\max}}. \qquad (2)$$

Как известно, эффективными термоэмиттерами для ПвИ органических молекул являются окислы тугоплавких металлов. Эмиттером (адсорбентом) служила вольфрамовая лента толщиной 10 мкм, длиной 40 мм и шириной 1 мм. Окисление вольфрамовых термоэмиттеров проводили в кислороде воздуха при $P_{O_2} \approx (1-3)\times 10^2$ Па и температуре $T \approx$ 1100 К, поскольку для вольфрамовых эмиттеров сопутствующие кислороду примеси не играют решающей роли. После высокотемпературного отжига текстурированный эмиттер имеет работу выхода $\varphi^*_u \cong$ 6.5 эВ и $\varphi^*_з \cong 5.8$ эВ. Температура эмиттера измерялась с помощью микропирометра ВИМП-015М.

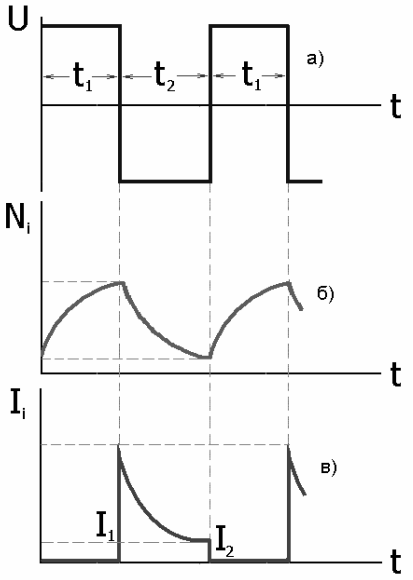


Рис. 1. Иллюстрация к методу модуляции напряжения: а) форма модулирующего напряжения; б) изменение во времени концентрации адсорбированных частиц на поверхности эмиттера; в) форма импульсов тока десорбирующих ионов; T = const, ν = const.

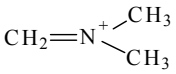
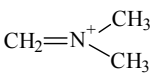
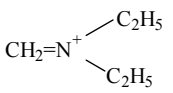
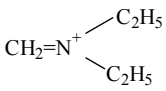
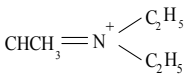
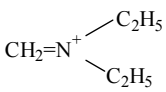
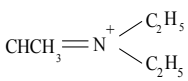
Потоки адсорбата получали при испарении веществ из кнудсеновских ячеек, выполненных из кварцевого стекла. Эмиттер был помещен в «черную» камеру», все стенки которой охлаждали жидким азотом. Поэтому на эмиттер поступали только молекулы, «прямо смотрящие» из отверстия кнудсеновской ячейки на центральную часть эмиттера. Остальные и рассеянные молекулы замораживались на стенке «черной камеры». Остаточное давление в приборе было ~ 10^{-6} Па.

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

Для предотвращения «отравления» эмиттера продуктами разложения на нем исследуемых молекул принимали специальные меры: использовали минимальные потоки исследуемых молекул на поверхность; предусмотрели возможность подачи на поверхность эмиттера потока кислорода (~5×10^{13} мол/см^{2}сек); осуществляли контроль возможности отравления путем сравнения сложных исследуемых молекул с результатами, в том числе полученными ранее, при адсорбции молекул с существенно меньшим числом атомов углерода, например, результаты адсорбции имипрамина и триметиламина с получением ионов $(CH_3)_2N^+{=}CH_2$.

В качестве объекта исследований нестационарных процессов органических соединений методом модуляции напряжения были выбраны молекулы имипрамина, амитриптилина, лидокаина, новокаина и тетраэтиламмоний хлорида, так как их ПвИ в стационарных условиях были хорошо изучены [8]. В качестве адсорбатов выбраны молекулы азотистых оснований, которые в соответствии с установленными закономерностями ПвИ органических соединений адсорбируются с помощью неподеленной пары электронов атома азота, образуя координационную связь с поверхностью. Оттягивание неподеленной пары электронов азота к эмиттеру приводит к образованию на атоме азота частичного положительного заряда. Последнее вызывает ослабление β-связей (C–H и C–C) относительно атома азота. Разрыв этих связей приводит к образованию на поверхности эмиттера радикалов $(M–H)_{ads}$ и $(M–R)_{ads}$, которые имеют невысокое значение потенциала ионизации (<6.5 eV) [6], и, легко отдавая электрон эмиттеру, десорбируют в виде валентно насыщенных устойчивых ионов с 4-х валентным положительно заряженным атомом азота. Плотность тока таких ионов, н-р, при адсорбции третичных алкиламинов и их производных на окисленном вольфраме, составляет до ~5 А/Торр·см^2. Поэтому выбранные вещества (табл. 1) должны были ионизироваться с высокой эффективностью с образованием ионов продуктов диссоциации исходных молекул. Опыты показали, что действительно главными являются линии ионов $\left(M-R\right)^{+}_{\beta}$, указанные в таблице.

Таблица. Основные ионы исследованных веществ, образованных при ПвИ и их коэффициенты ионизации

Вещества	Десорбирующие ионы	*m*/*z*, а.е.m.	Диапазон температуры, (K)	β_i^*
Имипрамин $C_{19}H_{24}N_2$, M=280		58	730–788	0.86
Амитриптилина $C_{20}H_{23}N$ M=277		58	720–788	0.70
Лидокаин $C_{14}H_{22}N_2O$ M=234		86	785–835	0.70
Тетраэтиламмоний хлорида $C_8H_{20}NCl$ M=165		86	720–788	0.75
Тетраэтиламмоний хлорида $C_8H_{20}NCl$ M=165		100	685- 730	0.60
Новокаин $C_{13}H_{20}N_2O_2$ M=234		86	690–762	0.70
Новокаин $C_{13}H_{20}N_2O_2$ M=234		100	795–830	0.60

В масс-спектре имипрамина из-за наличия в молекуле второго гетероатома азота, в отличие от [4], кроме главной линии ионов $(M-R_1)_\beta$ с m/e = 58 а.е.м., присутствовала интенсивная (до ~30% от интенсивности m/e = 58 а.е.м.) линия ионов $(M–R_2)_\beta$ с m/e=208 а.е.м. Кроме того, в масс-спектрах всех веществ присуствовали линии ионов $(M–H)^+_\beta$ с интенсивностью в несколько процентов от $(M–R_2)^+_\beta$

При каждой температуры эмиттера по осциллограммам были определены максимальный i_{max} и минимальный i_0, т.е. ток в стационарном режиме, и по соотношению (2) были вычислены коэффициенты ионизации $\beta(T)$.

Изучение адсорбции и диссоциативной поверхностной ионизации многоатомных молекул азотистых оснований на поверхности окисленного вольфрама методами модуляции напряжения позволяют определить коэффициенты поверхностной ионизации гетерогенной реакции диссоциации многоатомных молекул азотистых оснований и термодесорбции ее продуктов при адсорбции на поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. U.Kh. Rasulev, E.Ya. Zandberg, Prog. Surf. Sci. **28**, 181 (1988).
2. Э.Я. Зандберг, У.Х. Расулев, Успехи химии (Москва) **51**, № 9, 1425 (1982).
3. U.Kh. Rasulev, U. Khasanov, S. Iskhakova, A.V. Mikhaylin, Inter. J. Ion Mobility Spectrom. **4**, 121 (2001).
4. Э.Я. Зандберг, У.Х. Расулев, М.Р. Шарапудинов, Ж. теор. и эксп. химии (Киев) **7**, 363 (1971).
5. U. Khasanov, U.Kh. Rasulev, D.T. Usmanov, S. Iskhakova, U.O. Nabiev, J. Pharm. Biomed. Anal. **37**, 1125 (2005).
6. G.T. Rakhmanov, U.Kh. Rasulev, I.M. Saidumarov, Surface and Interface Analysis **38**, 219 (2006).
7. Г.Т. Рахманов, И.М. Саидумаров, Х.К. Худоева У.Х. Расулев, Доклады АН РУз. (Ташкент) № 5, 26 (2008).
8. И.М. Саидумаров, Г.Т. Рахманов, Х.К. Худоева, Поверхность № 8, 103 (2009).