Uzbek Journal of Physics

Vol.20(№1) 2018 PP.58-65

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОДЕСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ ИМИПРАМИНА И АМИТРИПТИЛИНА С ПОВЕРХНОСТИ ОКИСЛЕННОГО ВОЛЬФРАМА

Г.Т. Рахманов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Ташкент, Узбекистан
rakhmanov.gt@gmail.com
(Получена 21.06.2017)

Ушбу ишда имипрамин ва амитриптилин молекулаларининг оксидланган волфрам сиртидаги адсорбцияси ва сиртий ионлашувини (СИ) стационар ва ностационар шароитларда ўрганиш натижалари келтирилган. Бунинг учун ионлар манбайи суюқ азот билан совутиладиган, қора камерали юқори вакуумли масс-спектрометр қурулмаси қулланилган. Энг яхши ионлашадиган молекулаларнинг реакция диссоциацияланиш маҳсулотларининг таркиби ва структураси аниқланган ва у азот асосли моддалар сиртий ионлашув қоидасига мослиги исботланган. Кучланишни модуляциялаш методи билан биринчи бор СИ коэффициенти β ва термик десорбцияланиш кинетик характеристикалари олинди: десорбцияланиш K^+, K^0 ва K_i^d диссоциацияланиш реакцияси тезликлари, мос жараёнлар активация энергиялари E^+, E^0 ва E_i^d. Аниқланган β ва термик десорбцияланиш кинетик характеристикалари СИ термик мувозанатдаги жараён эканлиги хақидаги тассавурларга мос келади.

В работе приведены результаты исследования адсорбции и поверхностной ионизации (ПИ) молекул имипрамина и амитриптилина на окисленном вольфраме в стационарных и нестационарных условиях. Для этого использована высоковакуумная масс-спектрометрическая установка с «черной» камерой, все стенки которой могли охлаждаться жидким азотом. Выявлены состав и структура наиболее эффективно ионизирующихся продуктов диссоциации исходных молекул, согласуемых с правилами образования ПИ азотистых оснований. Методом модуляции напряжения впервые определены коэффициент ПИ β и кинетические характеристики термической десорбции: константы скоростей десорбции K^+, K^0 и химических превращений K_i^d, энергии активации десорбции ионов E^+, нейтралов E^0 и E_i^d. Полученные β и величины кинетических характеристик термодесорбции согласуются с предыдущими результатами, соответствуя представлениям о ПИ как о термически равновесной десорбции ионов.

The results of investigation of the adsorption and surface ionization (SI) of imipramine and amitriptyline molecules on oxidized tungsten in stationary and non-stationary conditions are presented. High-vacuum mass-spectrometric apparatus with a "black" chamber was used; all of whose walls could be cooled with liquid nitrogen. The compositions and structures of the most efficiently ionizing dissociation products of the initial molecules, consistent with the rules for the formation of SI of nitrogenous bases, are revealed. The SI β coefficient and the kinetic characteristics of the thermal desorption: constants of the desorption rate K^+, K^0, and the chemical transformation K_i^d, the activation energy of desorption of the ions E^+, neutral E^0 and E_i^d were determined for the first time by the voltage modulation method. The obtained β and the values of the kinetic characteristics of the thermal desorption are consistent with the previous results, corresponding to the concepts of SI as a thermally equilibrium desorption of ions.

I. ВВЕДЕНИЕ

Обнаружение и развитие нового эффективного способа ионизации органических и биорганических соединений не только расширило представления о самом явлении, но существенно увеличило возможности его практического использования, не только как эффективного способа получения положительных ионов, но и для определения свойств полиатомных молекул и кинетических характеристик их взаимодействия с поверхностью. Кинетические характеристики термодесорбции являются важнейшими характеристиками взаимодействия частиц с твердым телом [1, 2, 3].

В настоящей работе для определения кинетических характеристик термодесорбции при адсорбции молекул имипрамина и амитриптилина с поверхности окисленного вольфрама (W_xO_y) был использован изотермический метод нестационарных процессов ПИ и метод модуляции напряжения.

Пусть на эмиттер поступает не изменяющийся во времени постоянный поток молекул. На поверхности эмиттера эти молекулы могут частично превращаться в *i*-типы частиц. На рис. 1 показано изменение концентрации и тока во времени, когда на отрезке времени между эмиттером и вытягивающим электродом подается задерживающая ионы разность потенциалов *U*. Концентрация ионизованных частиц, образованных при химических превращениях, возрастает, а при изменении полярности электрического поля концентрация адсорбированных частиц начинает падать. Поэтому в коллекторной цепи возникает всплеск ионного тока *i*-частиц с последующим уменьшением тока, как показано на рис. 1.

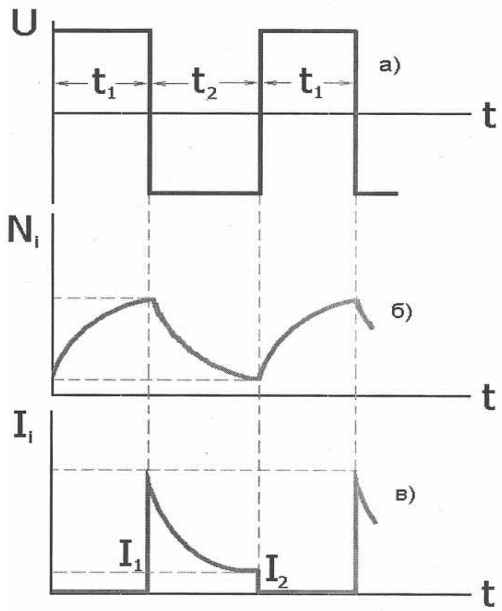


Рис. 1. Иллюстрация к методу модуляции напряжения: а) форма модулирующего напряжения; б) изменение во времени концентрации адсорбированных частиц на поверхности эмиттера; в) форма импульсов тока десорбирующихся ионов; *T*=const; ν=const.

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

$$\frac{dN(t)}{dt} = \nu - K(T)N(T)\,, \tag{1}$$

где ν – поток частиц, поступающих на поверхность, T – температура адсорбента и $K(T)$ – сумма констант скоростей всех гетерогенных процессов, влияющих на поверхностную концентрацию ионизируемых частиц.

В случае ПИ продуктов химических превращений исходных молекул на поверхности изменение поверхностной концентрации i-тых частиц $n_i(t)$ следует уравнению

$$\frac{dn_i(t)}{dt} + K_i(T)n_i(t) = \nu_i(t)\,, \tag{2}$$

где $K_i(T) = K_i^+ + K_i^0 + \sum K_{Mi}^d$, а эффективной поток i-тых частиц на поверхности $\nu_i(T) = N(t)K_{Mi}^d$, $N(t)$ – концентрация исходных молекул, а K_{Mi}^d – константа скорости реакции диссоциации исходной молекулы с образованием i-ой частицы.

Решение этого уравнения имеет следующий вид:

$$n_i(t) = n_i e^{-K(T)t} + (N_1 - N_0)\frac{K_{Mi}^d}{K_i(T) - K(T)}\left(e^{-K(T)t} - e^{-K_i(T)t}\right) + \frac{K_{Mi}^d N_i}{K_i(T)}\left(1 - e^{-K_i(T)t}\right). \tag{3}$$

Изменение тока со временем определяется следующим образом:

$$\Delta I = eC_i e^{\left(\frac{-E_i^+}{kT}\right)} K_{Mi}^d \left(\frac{N_0}{K_i(T) + K_i^d(T)} - \frac{N_i}{K_i(T)}\right)e^{-K_i(T)t} + \frac{N_1 - N_0}{K_i(T) - K(T)}\left(e^{-K(T)t} - e^{-K_i(T)t}\right). \tag{4}$$

Из уравнения (4) видно, что изменение тока ионов i-тых частиц ΔI в общем виде не следует экспоненциальному закону и зависит как от K_M, так и от K_i. Однако можно выделить случаи, когда изменение тока ΔI_i описывается экспонентой

$$\Delta I \approx \Delta n_i = \Delta n_{\max} \exp(-K_i(T)t)\,. \tag{5}$$

Для этого необходимо, чтобы при изменении полярности электрического поля не было увеличения поверхностной концентрации исходных молекул $N(t)$. Это возможно, если $K_M^+ << K_M^0 + K_M^d$, и исходные молекулы не десорбированы в виде ионов из-за относительно высокого значения потенциала ионизации и превращения их на поверхности в другие частицы путем ПИ. Это часто встречаемый в практике ПИ органических молекул случай, когда в виде ионов с большой эффективностью десорбируются продукты диссоциации молекул, а не ионы исходных молекул [4].

В этом случае по зависимостям $\ln \Delta I_i - f(t)$ можно определить кинетические характеристики термодесорбции продуктов химических превращений на поверхности в виде ионов и нейтральных частиц.

Помимо этого, используя метод модуляции напряжения, можно определить одну из важнейших характеристик ПИ – коэффициент поверхностной ионизации β [5]:

$$\beta = \frac{i_{\max} - i_0}{i_{\max}} = \frac{\Delta i_{\max}}{i_{\max}}\,. \tag{6}$$

Определяя при каждой температуре константу скорости термодесорбции $K(T)$ и коэффициент ПИ по графикам Аррениуса, можно определить кинетические

характеристики термодесорбции радикалов, продуктов химических превращений в адсорбированном слое в виде ионов и нейтральных частиц.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Для экспериментов используется высоковакуумная масс-спектрометрическая установка [6]. Эмиттером (адсорбентом) служит вольфрамовая лента толщиной 10 мкм, длиной 40 мм и шириной 1 мм. После высокотемпературного отжига текстурированную ленту окисляли в режиме [7]. Ионная работа выхода – $\varphi_u^* \cong 6.5$ eV и электронная – $\varphi_e^* \cong 5.8$ eV. Температуру эмиттера измеряли микропирометром ВИМП-015М. Потоки адсорбата получили путем испарения веществ из кнудсеновских ячеек, выполненных из кварцевого стекла.

В отличие от [5-8] эмиттер был помещен в «черную» камеру, все стенки который охлаждались жидким азотом. Поэтому на эмиттер поступали только молекулы «прямосмотрящие» из отверстия кнудсеновской ячейки на центральную часть эмиттера. Остальные и рассеянные молекулы замораживались на стенке «черной» камеры. Остаточное давление в приборе было $\sim 10^{-6}$ Pa.

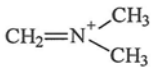
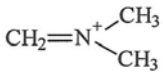
Методика модуляции напряжения у поверхности эмиттера, как в [7, 8], была с регулируемым временем запирания ионов, со временем установления сигнала задержки не более 10^{-5} сек. Принимались специальные меры для предотвращения «отравления» эмиттера продуктами разложения на нем исследуемых молекул [4]. Для этого использовались минимальные потоки исследуемых молекул на поверхность, была предусмотрена также возможность подачи на поверхность эмиттера потока кислорода ($\sim 5\times10^{13}$ мол/см^{2}с), осуществлялся 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 триэтиламина и триметиламина с получением ионов $CH_2{=}N^+(CH_3)_2$.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально определены кинетические характеристики термодесорбции радикалов $(CH_3)_2NCH_2$ при адсорбции молекул имипрамина и амитриптилина на поверхности (W_xO_y). В качестве объекта исследований нестационарных процессов органических соединений методом модуляции напряжения были выбраны молекулы имипрамина и амитриптилина, так как их ПИ в стационарных условиях были хорошо изучены [6]. В качестве адсорбатов были выбраны молекулы азотистых оснований, которые в соответствии с установленными закономерностями ПИ органических соединений [4, 5] 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 $(M\text{-}H)_{ads}$ и $(M\text{-}R)_{ads}$, которые имеют невысокое значение потенциала ионизации (<6.5 eV) [8] и легко отдают электрон эмиттеру и десорбируются в виде валентно-насыщенных устойчивых ионов с 4-х валентным положительно заряженным

атомом азота. Плотность тока таких ионов, например, при адсорбции третичных алкиламинов и их производных, на окисленном вольфраме составляет до ~5 А/Торр·см^2. Поэтому выбранные вещества (см. таблицу) должны были ионизироваться с высокой эффективностью с образованием ионов продуктов диссоциации исходных молекул. Опыты показали, что, действительно, главными являются линии ионов $(M\text{-}R_1)^+$, указанные в таблице. В масс-спектре имипрамина из-за наличия в молекуле второго гетероатома азота, в отличие от [8], кроме главной линии ионов $(M\text{-}R_1)^+$ с m/e=58 а.е.м., присутствовала интенсивная (до ~30% от интенсивности m/e=58 а.е.м.) линия ионов $(M\text{-}R_2)^+$ с m/e=208 а.е.м. Кроме того, в масс-спектрах имипрамина и амитриптилина присутствуют линии ионов $(M\text{-}H)^+$ с интенсивностью в несколько процентов от $(M\text{-}R)^+$.

Таблица. Кинетические характеристики взаимодействия многоатомных частиц с поверхностью окисленного вольфрама.

Вещество	Десорбируемые ионы	Диапазон температуры, (К)	E^+, eV	lg$C$	E^{0*},eV	lg$D$	β^*
Имипрамин $C_{19}H_{24}N_2$ (M=280)		730-788	1.65	12.5	1.75	13.1	0.86
Амитриптилин $C_{20}H_{23}N$ (M=277)		720-788	1.65	12.6	1.7	13.1	0.70

Ниже приведены структурные формулы имипрамина и амитриптилина:



Масс-спектры, полученные при ионизации молекул на поверхности окисленного вольфрама, и температурные зависимости тока ионов радикалов $(CH_3)_2N{=}CH_2$ приведены на рис. 2-4.

Полученные масс–спектры, а также температурные зависимости тока ионов с массовым числом m/z=58 а.е.м. в пределах ошибок хорошо согласуются с результатами, полученными ранее [6].

После выяснения эффективной ионизации продуктов химических превращений выбранных молекул нами были проведены эксперименты по определению кинетических характеристик термодесорбции диссоциативной поверхностной ионизации молекул методом модуляции напряжения.

Типичные графики зависимостей $\ln\Delta I_i{=}f(t)$ для разных T эмиттера представлены на рис. 5.

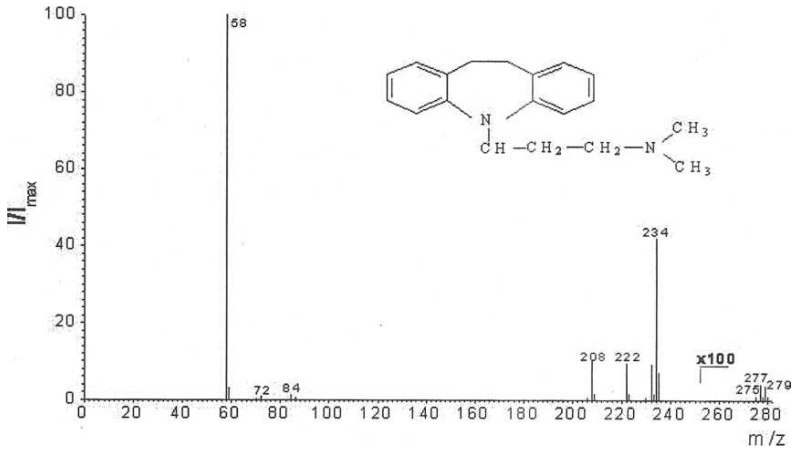


Рис. 2. Масс-спектр ПИ имипрамина на окисленном вольфраме (*T*э=1000K).

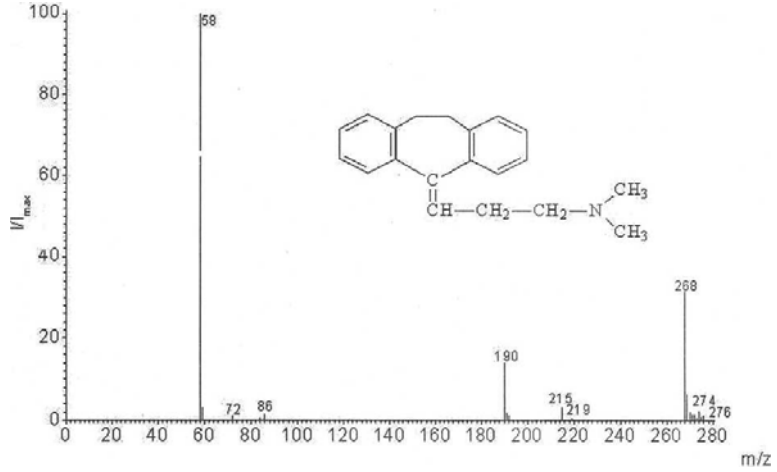


Рис. 3. Масс-спектр ПИ амитриптилина на окисленном вольфраме (*T*э = 1000 K).

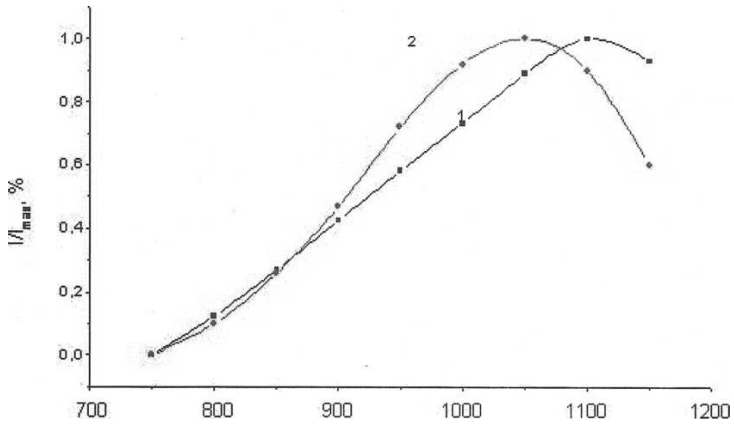


Рис. 4. Температурные зависимости тока ионов $(CH_3)_2N^+=CH_2$ при адсорбции молекулы имипрамина (*1*) и амитриптилина (*2*).

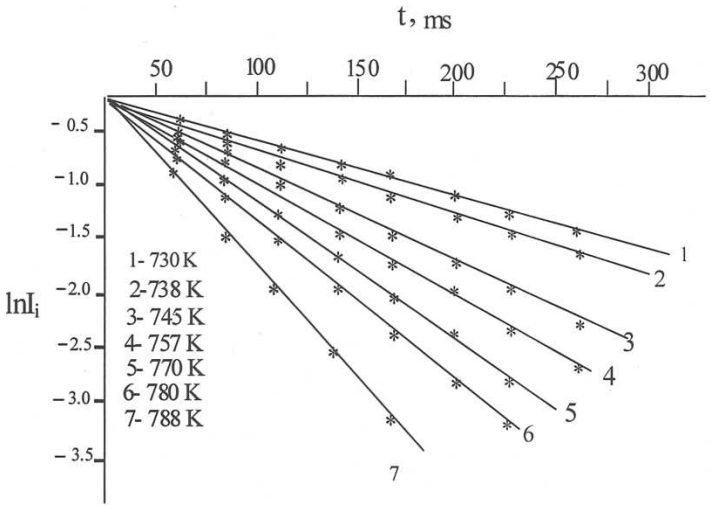


Рис. 5. Зависимости $\ln I_i(t)=f(t)$ при адсорбции молекул имипрамина в ММН.

По наклону графиков были определены средние времена жизни $\tau_i(T)$ или константы скоростей термодесорбции $K_i(T)$ [7]. При каждой температуре эмиттера по осциллограммам были определены максимальное i и минимальное i_0, т.е. ток в стационарном режиме, и по соотношению (6) были вычислены коэффициенты ионизации $\beta(T)$. Затем, зная константы скоростей $K_i(T)$ и коэффициент ионизации β, были построены графики зависимостей $\ln\left[K_i(T)\beta^*(T)\right]=f(5040/T)$ и $\ln\left[(1-\beta_i(T)\dfrac{K(T)}{\beta_i(T)}\right]$, т.е. графики Аррениуса (рис. 6-7). По наклону графиков Аррениуса определены энергии термодесорбции радикалов $(CH_3)_2N{=}CH_2$ при адсорбции молекул имипрамина и амитриптилина на поверхности окисленного вольфрама, значения их соответствующих экспоненциальных множителей. Полученные результаты приведены в таблице.

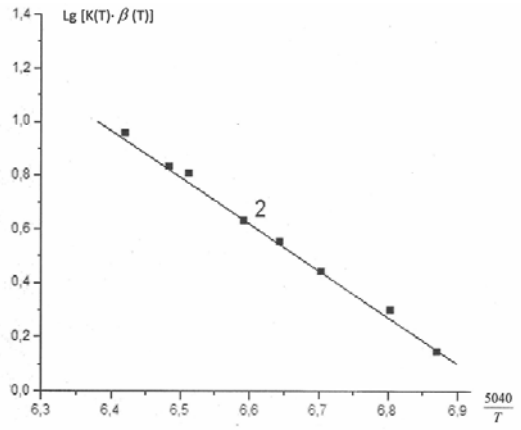


Рис. 6. Зависимость $\ln\left[K(T)\beta(T)\right]=f(5040/T)$ при ионизации молекул имипрамина для ионов $(CH_3)_2NCH_2$ в условиях ММН.

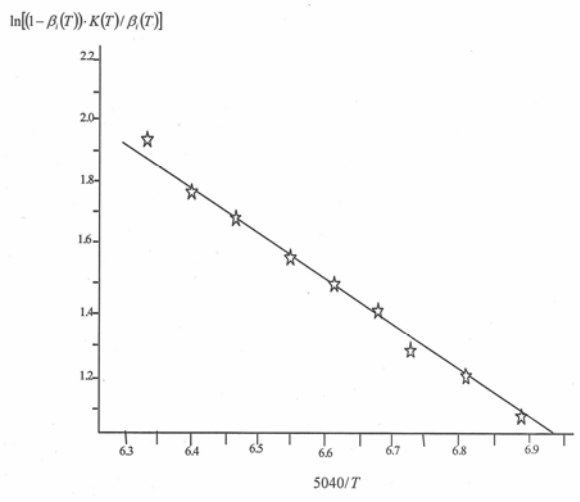


Рис. 7. Зависимость $\ln\left[(1-\beta_i(T)\frac{K(T)}{\beta_i(T)}\right] = f(\frac{5040}{T})$ для нейтральных частиц $(CH_3)_2NCH_2$ при ионизации молекул амитриптилина.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение адсорбции и диссоциативной поверхностной ионизации многоатомных молекул имипрамина и амитриптилина на поверхности окисленного вольфрама методом модуляции напряжения позволяет определить константу скоростей K^+ и энергию активации десорбции в виде ионов E^+ продуктов диссоциации исходных молекул, кинетические характеристики термодесорбции нейтральных частиц, а также предэкспоненциальные множители. Суммарная константа скоростей K^+ и энергия активации E^+, определенные для радикалов $(CH_3)_2NCH_2$ при адсорбции молекул имипрамина и амитриптилина, хорошо согласуются с предыдущими результатами, полученными для тех же радикалов, “рождённых” другими исходными молекулами [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Э.Я. Зандберг, Н.И. Ионов. Поверхностная ионизация (Москва, Наука, 1969).
2. Э.Г. Назаров, У.Х. Расулев. Нестационарные процессы поверхностной ионизации (Ташкент, Фан, 1991).
3. Э.Я. Зандберг, У.Х. Расулев, Б.Н. Шустров, Докл. АН СССР **172**, 885 (1967).
4. U.Kh. Rasulev and E.Ya. Zandberg, Progress in Surface Science **28**, №3/4, 181 (1988).
5. E.Ya. Zandberg, E.G. Ionov, U.Kh. Rasulev, Sh.M. Khalikov, Sov. Phys. Techn. Phys. **23**, № l, 79 (1978).
6. E.Ya. Zandberg, E.G. Nazarov, U.Kh. Rasulev, Sov. Phys. Techn. Phys. **25**, №8, 1024 (1980).
7. E.G. Nazarov, U.Kh. Rasulev, G.T. Rakhmanov, Sov. Techn. Phys. Let. **13**, №3 145 (1987).
8. E.Ya. Zandberg, E.G. Nazarov, U.Kh. Rasulev, Sov. Phys. Techn. Phys. **25**, №4, 4374 (1980).