

## УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 9

СЕНТЯБРЬ — 1982

ТОМ LI

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 537.58 : 547.9 + 543.51 + 543.54 + 543.8

ПОВЕРХНОСТНАЯ ИОНИЗАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ*Зандберг Э. Я., Расулов У. Х.*

Рассмотрена термически равновесная эмиссия положительных ионов органических соединений с поверхности нагретых твердых тел. Пронесированы возможности использования этого явления в физической и в аналитической химии органических соединений.

Библиография — 75 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1425
II. Особенности поверхностной ионизации органических соединений . . . . .	1427
III. Экспериментальная техника . . . . .	1428
IV. Закономерности образования ионов органическими соединениями с гетероатомами Va подгруппы . . . . .	1429
V. Образование колебательно-возбужденных ионов в процессе поверхностной ионизации органических соединений и закономерности их мономолекулярных распадов . . . . .	1437
VI. Поверхностно-ионизационная масс-спектрометрия органических соединений . . . . .	1439
VII. Поверхностно-ионизационные диодные детекторы органических соединений . . . . .	1443

## I. ВВЕДЕНИЕ

Поверхностная ионизация (ПИ) — образование ионов в процессе термической десорбции частиц с поверхности твердого тела. В общем случае поверхностная ионизация включает три последовательные стадии: поступление частиц на поверхность; установление теплового и зарядового равновесия между адсорбированными частицами и твердым телом; испарение частиц с поверхности тела. В последней стадии на расстояниях от тела ( $x_{kp}$ ) порядка атомных происходит распад единой системы твердое тело — частица на две подсистемы и устанавливается окончательное зарядовое состояние удаляющейся частицы. Оно зависит от вероятности изоэнергетического обмена электроном между частицей и твердым телом. В упрощенном виде это представлено на рис. 1: частица может стать положительным ионом, если ее валентный электрон может занять свободный уровень твердого тела; наоборот, если электрон твердого тела может перейти на вакантную орбиталь частицы, последняя может десорбироваться в виде отрицательного иона.

Поверхностная ионизация была открыта Ленгмюром и Кингдоном в 1923 г. [1]: в вакуумном диоде с накаленной вольфрамовой проволокой при напуске пара Cs протекал ток положительных ионов. Ленгмюр и Кингдон получили выражение для степени поверхностной ионизации атомов  $\alpha$  внутри замкнутой однородной металлической полости, находящейся при температуре  $T$  [2] (формула Саха — Ленгмюра):

$$\alpha = A \exp[e(\varphi - V)/kT], \quad (1)$$

где  $\alpha = n^+ / n^0$  — отношение равновесных концентраций ионов и атомов внутри полости,  $A$  — отношение статистических весов ионного и нейтрального состояний атомов ( $A = 1/2$  в случае Cs);  $e\varphi$  — работа выхода электрона из стенки полости,  $V$  — потенциал ионизации Cs,  $k$  — постоянная Больцмана,  $e$  — заряд электрона.

В последующие годы было установлено, что путем поверхностной ионизации можно получать атомные положительные ионы большинства элементов и отрицательные ионы многих элементов. На основе ПИ созданы источники ионов различного назначения и детекторы атомных потоков. Разработана общая теория явления, описывающая образование положительных и отрицательных ионов при ионизации атомов любых элементов не только внутри замкнутых полостей, но и на открытых поверхностях как эмиссионно-однородных, так и неоднородных; рассмотрено влияние на величину  $\alpha$  ускоряющих ионы внешних электрических полей.

Наиболее полная теория явления содержится в монографии [3]. Она основана на представлениях статистической термодинамики и приводит к получению явных выражений для плотностей токов в различных случаях ионизации. Возможность экспериментального определения входящих в эти выражения параметров по величине измеряемого тока легла в основу развития новой области применения ПИ — использования ее как метода физико-химических исследований ряда свойств твердого тела, ионизирующихся атомов, а также характеристик взаимодействия атомов с твердым телом. В настоящее время развито свыше 20 таких методов, в частности, для нахождения потенциалов ионизации, сродства к электрону, времен жизни атомов и ионов на поверхности, теплот десорбции атомов и ионов, эмиссионных характеристик твердых тел, для

исследования фазовых переходов в адсорбированных слоях, для определения активности катализаторов в гетерогенных реакциях диссоциации и др. [3—5]. Очевидно, что ПИ молекул, радикалов и комплексов может дать ценную информацию о свойствах этих частиц а также об их взаимодействии с твердым телом.

Экспериментальные исследования ПИ органических соединений — многоатомных частиц были начаты недавно. На возможность термической десорбции ионов органических

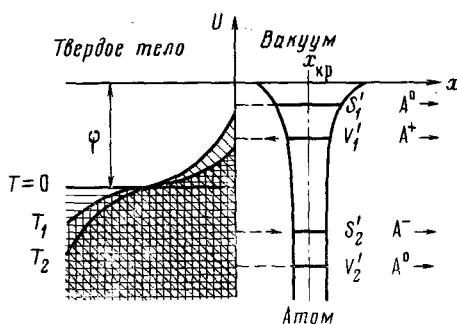


Рис. 1. Иллюстрация зарядового состояния десорбирующейся частицы;  $T < T_1 < T_2$

соединений впервые указали работы, выполненные в конце 50-х — начале 60-х годов [6—10]; в некоторых из них получены богатые масс-спектры ионов при ионизации остаточных газов и паров в масс-спектрометре [8—10], что можно было объяснить только ионизацией органических соединений, например паров масел, проникающих из насосов. Затем наблюдали изменение проводимости проточных диодов с накаленным анодом из Pt или Mo при пропускании через них определенных органических соединений (паров углеводородов, спиртов, эфиров и кетонов) в смеси с воздухом или кислородом при атмосферном давлении [11—14]; однако не удалось обнаружить ионизации этих же соединений при использовании масс-спектрометрической техники [10].

Ряд работ по ПИ органических соединений с образованием отрицательных ионов выполнен Пейджем с сотр. с использованием магнетронной техники. Эти работы систематизированы в [15]; с помощью ПИ определены величины сродства к электрону многих молекул и радикалов. Однако в последующих масс-спектрометрических исследованиях было установлено, что в ряде случаев предполагавшийся в работах Пейджа состав отрицательных ионов не отвечал действительному [16, 17], и что ионы, скорее всего, образовывались не путем ПИ, а по иным

механизмам, в побочных вторичных и третичных процессах, связанных с термоэлектронной эмиссией с эмиттера [17]. Таким образом, определенные величины энергии сродства к электрону неверны, и вызывает сожаление, что их до сих пор приводят в справочной литературе (например в [18]).

Систематические исследования ПИ органических соединений были начаты в 1965 г. в ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР. Первоначально они были направлены на отыскание классов органических соединений, способных ионизироваться на нагретых поверхностях. В ходе этих работ было найдено, что кроме термически равновесной ионизации существует ионизация термически неравновесная, например в случаях, когда выделяющаяся при разложении молекулы на поверхности энергия участвует в ионизации фрагментов [19—21]. Таким способом ионизируются некоторые органические перекиси; эмиссионные соотношения ПИ не применимы для описания ионизации данного вида. Что касается ПИ с образованием отрицательных ионов, то вследствие малых, как правило, величин энергии сродства к электрону молекул и радикалов органических соединений и требующихся высоких температур эмиттеров ионов до настоящего времени удавалось получать лишь ионы мелких фрагментов молекул [17].

О поверхностной ионизации индивидуальных органических соединений с образованием многоатомных положительных ионов к настоящему времени уже накоплена значительная информация: найдены классы ионизирующихся соединений, установлены основные закономерности явления и разработан ряд его приложений. Эти вопросы рассматриваются в настоящей статье.

## II. ОСОБЕННОСТИ ПОВЕРХНОСТНОЙ ИОНИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Теория ПИ не накладывает ограничений на состав ионизирующихся частиц. Ими могут быть многоатомные частицы как направляемые на поверхность, так и образующиеся на ней из этих частиц в результате химических реакций в адсорбированном слое. Важно лишь, чтобы за время жизни частиц на поверхности устанавливалось бы тепловое и зарядовое равновесие.

Если молекула на поверхности эмиттера может превратиться в  $i$  видов новых частиц, то поступающий поток молекул  $v$  удобно представлять состоящим из  $i$  эффективных потоков  $v_i$ , каждый из которых образует частицы лишь одного вида. При этом между  $v_i$  и  $v$  существует связь [22]

$$v_i(T, E) = \gamma_i(T, E)v, \quad (2)$$

где  $\gamma_i(T, E)$  — коэффициент, зависящий для данной пары молекула — эмиттер от температуры эмиттера  $T$  и от напряженности электрического поля  $E$  у его поверхности. Он определяет концентрацию  $i$ -тых частиц в адсорбированном слое в результате всех происходящих в нем процессов [23]. Ионизацию каждого вида частиц при этом представлении можно рассматривать независимо от ионизации частиц другого типа.

При отборе ионного тока с поверхности  $\alpha_i = v_i^+ / v_i^0$  — отношение заряженной части испаряющегося потока к его незаряженной части — при ионизации на однородной по работе выхода электрона  $\varphi$ -поверхности в слабых электрических полях выражается формулой:

$$\alpha_i = A_i \exp \{e[(\varphi - V_i) + (eE)^{1/2}] / kT\} \quad (3)$$

Для многоатомных  $i$ -тых частиц  $V_i$  — первый адиабатический потенциал ионизации, а  $A_i = Q_i^+ / Q_i^0$  — отношение полных статистических сумм (поступательного, вращательного, колебательного, ядерного и электронного) состояний заряженной и нейтральных частиц при температуре  $T$  [20]. По определению,  $0 < \alpha_i \leq \infty$ .

Как и при ионизации атомов, удобной характеристикой служит коэффициент ионизации

$$\beta_i = v_i^+ / v_i, \quad (4)$$

который по определению составляет  $0 \leq \beta_i \leq 1$ .

В стационарных условиях (когда эффективный поток  $v_i$  равен испаряющемуся, т. е.  $v_i = v_i^+ + v_i^0$ )  $\alpha_i$  и  $\beta_i$  связаны соотношением:

$$\beta_i = (1 + 1/\alpha_i)^{-1} \quad (5)$$

Ток ионов  $i$ -того вида равен

$$I_i = ev_i^+ F = ev_i \beta_i F = ev \gamma_i \beta_i F \quad (6)$$

где  $F$  — площадь эмиттирующей поверхности. Из (3), (5) и (6) получаем:

$$I_i = ev \gamma_i F / \left\{ 1 + \frac{1}{A_i} \exp \left[ \frac{e}{kT} (V_i - \varphi - (eE)^{1/2}) \right] \right\} \quad (7)$$

В двух распространенных на практике случаях выражение (7) существенно упрощается.

1. Случай трудной ионизации:  $e(V_i - \varphi - (eE)^{1/2}) \gg kT$ . При этом ионизируется лишь малая часть поступающих частиц; из (7) получаем:

$$I_i \approx ev \gamma_i F A_i \exp \left[ \frac{e}{kT} (\varphi + (eE)^{1/2} - V_i) \right] \quad (8)$$

Зависимость  $I_i(T)$  может быть экспоненциальной или более сложной из-за наличия зависимости  $\gamma_i(T)$ .

2. Случай легкой ионизации:  $e(\varphi + (eE)^{1/2} - V_i) \gg kT$ . При этом из (7) получаем

$$I_i(T, E) \approx ev \gamma_i F \quad (9)$$

т. е. ионизируется практически каждая образующаяся на поверхности частица.

Если эмиттер неоднороден по  $\varphi$  (например, поликристалличен), то при компенсации контактных полей пятен у его поверхности внешним электрическим полем (обычно для этого достаточно напряженности  $E \approx 10^3 - 10^4$  В/см) ток ионов равен сумме токов с отдельных пятен. В этом случае ионизацию в узких интервалах температур можно представлять как происходящую на некоторой однородной поверхности; она характеризуется эффективными параметрами  $\varphi^*$ ,  $A_i^*$  [3] и  $\gamma_i^*$ . Вид формул (7) — (9) при этом сохраняется.

### III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Методика исследований ПИ органических соединений должна обеспечивать: 1) надежную идентификацию ионов; 2) возможность выяснения вопроса о тепловом равновесии в адсорбированном слое частиц; 3) применение эмиттеров ионов с большой работой выхода (значения  $V$  для органических соединений превышают 7—8 эВ [18]), стабильной во времени; 4) возможность измерений  $T$  и  $\varphi$  в рабочих условиях.

Для исследований ПИ органических соединений в ФТИ им. А. Ф. Иоффе построены специальные высоковакуумные масс-спектрометрические установки [19, 20, 24]. В них фоновые токи от термической ионизации паров остаточных веществ практически отсутствуют. Применяется вакуумная разгонка вводимых веществ и производится сравнение масс-спектров ПИ и ионизации электронами на разных стадиях разгонки (для этого имеется дополнительный источник ионов с ионизацией электронами). Если проба содержит примеси, таким путем можно установить, к каким веществам относятся получаемые ионы, что важно вследствие селективности ПИ по отношению к  $V$ : малая примесь вещества с меньшим значением  $V$  может маскировать ток от основного вещества (например, для двух веществ при  $V_1 > V_2 > \varphi$  и  $V_1 - V_2 = 2$  эВ получаем по (8)  $I_2/I_1 \approx 10^9$  при 1000 К).

Исследование вопроса о тепловом равновесии производится путем анализа энергий ионов по нормальным составляющим начальных скоростей поступательного движения [3]. Принципиально такой анализ недостаточен в случае многоатомных частиц, так как равновесными должны быть и все виды внутреннего движения в частицах. Однако можно предполагать, что в адсорбированных слоях частиц имеет место та же последовательность в установлении равновесия различных видов движения, что и в газовой фазе, т. е. наиболее медленными процессами являются колебательные [25]. Тепловое равновесие в поступательном движении частиц указывает на их равновесие в колебательном движении. А так как энергия связи хемосорбированных молекул с твердым телом того же порядка, что и энергия связи между атомами в молекуле, то равновесное распределение ионов по кинетической энергии может указывать и на равновесие во всех видах движения адсорбированных частиц.

Поиск наиболее эффективных эмиттеров для получения ионов органических соединений привел к окисленным металлам, обладающим при большой величине  $\varphi$  каталитической активностью по отношению к диссоциации молекул [8, 26, 27]. Под действием органических соединений эмиссионные свойства окисленных металлов изменяются во времени [27], поэтому для увеличения срока их непрерывной работы напуск паров веществ осуществляется лишь до давления  $\sim 1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$  Па. В связи с неоднородностью окисленных металлов по  $\varphi$  [26, 28] предусмотрена возможность измерения в рабочих условиях эффективных как электронной ( $\varphi_e^*$ ), так и ионной ( $\varphi_i^*$ ) работ выхода. Для измерения  $\varphi_i^*$  в поверхностно-ионизационном источнике ионов имеется кнудсеновская ячейка с трудно ионизируемым веществом, например с  $\text{Bi}$  ( $V = 7,287$  эВ).

У поверхности эмиттера напряженность внешнего электрического поля  $E \approx 10^3 - 10^5$  В/см; она достаточна для компенсации контактных полей пятен, но значительно меньше, чем требуется для десорбции ионов полем [29].

Поиск веществ, способных ионизироваться путем ПИ, был произведен среди соединений разных классов. Простые углеводороды, спирты, эфиры, кетоны, нитросоединения, нитрилы не ионизируются [19, 30]. Ионизируются амины, гидразины и их различные производные, фосфины, арсины и некоторые кислородсодержащие вещества (фенолы, органические кислоты, бензольные производные). С наибольшей эффективностью ионизируются соединения с элементами  $\text{Va}$  подгруппы, образующие многоатомные радикалы с этими гетероатомами.

#### IV. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ С ГЕТЕРОАТОМАМИ $\text{Va}$ ПОДГРУППЫ

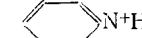
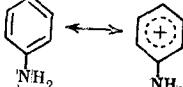
К настоящему времени исследована ПИ около 70 соединений разных классов [30] (главным образом эффективно ионизирующиеся амины [30—35], гидразины [36] и их производные [34, 37, 38]), преимущественно на эмиттерах из окисленного вольфрама [26], а также на эмиттерах из  $\text{W}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Re}$ ,  $\text{Ir}$  и окисленных  $\text{Mo}$ ,  $\text{Ni}$  и никрома [27, 28, 30].

Во всех случаях распределение ионов, десорбированных с поверхности эмиттера, по начальной кинетической энергии поступательного движения было равновесным с температурой эмиттера [24, 31]; токи молекулярных ионов и ионов продуктов диссоциации молекул на поверхности эмиттера линейно зависели от давления пара вещества, а токи ассоциатов  $(M + \text{H})^+$ , получающиеся при ионизации первичных и вторичных аминов и фосфинов, — квадратично [39].

Практически во всех публикациях масс-спектры ПИ приведены в виде таблиц типа табл. 1, в которых кроме массовых чисел  $m$  указаны: максимальные плотности ионных токов  $j$  в  $\text{A}/\text{см}^2$ , отнесенные к давлению пара  $p = 1,33 \cdot 10^{-5}$  Па, которое измерено ионизационным манометром.

## Масс-спектры поверхностной ионизации ряда аминов

ТАБЛИЦА 1

Соединение	$M$ , а. е.	$V_M$ , В	$m_i$ , а. е.	Ион	$j$ , А/см <sup>2</sup>	$T$ , К	Предполагаемая структура иона	$V_i$ , В	Ссылки
Этиламин	45	8,87 [40]	46 44	$(M+H)^+$ $(M-H)^+$	$3 \cdot 10^{-14}$ $1 \cdot 10^{-12}$	600 1100	$C_2H_5N^+H_3$ $CH_3-CH=N+H_2$	$\lesssim 7,8$ $\lesssim 8,3$	[32]
Диэтиламин	73	8,01 [40]	74 72 70 58	$(M+H)^+$ $(M-H)^+$ $(M-3H)^+$ $(M-CH_3)^+$	$1 \cdot 10^{-9}$ $3 \cdot 10^{-8}$ $1 \cdot 10^{-9}$ $2 \cdot 10^{-10}$	550 700 700 1100	$(C_2H_5)_2N^+H_2$ $CH_3-CH=N^+H-C_2H_5$ $CH_3-CH=N^+H-CH=CH_2$ $CH_2=N^+H-C_2H_5$	$\lesssim 7,2$ $\lesssim 7,2$ $\gtrsim 7,4$ $\lesssim 7,8$	[32]
Триэтиламин	101	7,50 [40]	102 100 98 86 84	$(M+H)^+$ $(M-H)^+$ $(M-3H)^+$ $(M-CH_3)^+$ $(M-CH_3-2H)^+$	следы $4 \cdot 10^{-7}$ $2 \cdot 10^{-9}$ $2,5 \cdot 10^{-7}$ $2 \cdot 10^{-9}$	550 600 600 1150 1150	$(C_2H_5)_3N^+H$ $(C_2H_5)_2N^+=CH-CH_3$ $C_2H_3 \diagup N^+=CH-CH_3$ $C_2H_3 \diagup N^+=CH_2$ $C_2H_3 \diagup N^+=CH_2$	$\sim$ $\lesssim 6,9$ $\sim$ $\lesssim 7,1$ $\sim$	[32]
<i>n</i> -Амиламин	87	—	88 86 85 84 83 82 81 80	$(M+H)^+$ $(M-H)^+$ $(M-2H)^+$ $(M-3H)^+$ $(M-4H)^+$ $(M-5H)^+$ $(M-6H)^+$ $(M-7H)^+$	$3,5 \cdot 10^{-11}$ $7 \cdot 10^{-10}$ $1,5 \cdot 10^{-11}$ $2 \cdot 10^{-10}$ $7 \cdot 10^{-13}$ $7 \cdot 10^{-12}$ $7 \cdot 10^{-13}$ $7 \cdot 10^{-12}$	650 1200 1200 1200 1200 1200 1200 1200	$CH_3(CH_2)_4N^+H_3$ $CH_3(CH_2)_3CH=N^+H_2$ $C_5H_{11}N^+$ $CH_3-CH_2-CH=CH-CH=N^+H_2$ $C_5H_9N^+$ $CH_2=CH-CH=CH-CH=N^+H_2$ $C_5H_7N^+$ $C_5H_5N^+H$	$\lesssim 7,7$ $\lesssim 8,0$ $\sim$ $\sim$ $\sim$ $\sim$ $\sim$ $\sim$	[31]
Пиридин	79	9,32 [40]	80	$(M+H)^+$	$3 \cdot 10^{-13}$	550		$\lesssim 7,5$	[31]
Анилин	93	7,69 [41]	93	$M^+$	$3 \cdot 10^{-11}$	1100		$7,65+0,07$	[42]

Обозначения.  $M$  — молекулярная масса соединения,  $V_M$  — его потенциал ионизации,  $m_i$  — масса иона,  $j$  — плотность тока.

ром, градуированным по азоту<sup>1</sup>; соответствующие им температуры эмиттера; предполагаемые химические структуры ионов (для этого в ряде случаев исследовали ПИ меченых соединений [35, 36]); оцененные методами ПИ потенциалы ионизации ионизирующихся частиц.

В ионизации алкиламинов [30–33] (масс-спектры ПИ некоторых из них приведены в табл. 1) выявлены следующие закономерности.

1. Ионизируются не молекулы исходных аминов, а продукты их химических превращений (главным образом, реакций диссоциации) на поверхности эмиттера.

2. В масс-спектрах ПИ мало линий. Они могут содержать, независимо от материала эмиттера, линии ионов из числа  $(M-H)^+$ ,  $(M-Alk)^+$ ,  $(M+H)^+$ ,  $(M-H-nH)^+$  и  $(M-Alk-nH)^+$ .

3. Как правило, все образующиеся при ПИ алкиламинов ионы имеют четное число электронов, и их можно представлять в виде ионов с четырехвалентным положительно заряженным атомом азота с  $sp^3$ -,  $sp^2$ - или  $sp$ -гибридными орбитальными. Плотность тока таких ионов значительно превышает плотность тока ион-радикалов.

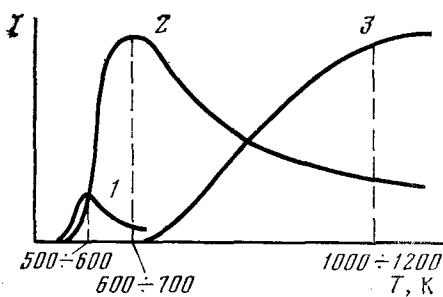


Рис. 2

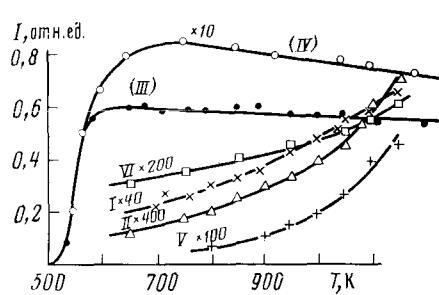


Рис. 3

Рис. 2. Температурные зависимости токов при ПИ алкиламинов на окисленном вольфраме [43]: 1 — ионы  $(M+H)^+$ , 2 —  $(M-H)^+$ , 3 —  $(M-R)^+$

Рис. 3. Температурные зависимости токов ионов  $(M-R)^+$  при ионизации замещенных триметиламинов (I)–(VI) [34]

4. Потенциалы ионизации радикалов  $(M-H)$ ,  $(M-Alk)$  и ассоциатов  $(M+H)$ , как правило, ниже  $V_m$  исходных молекул. Поэтому, если ионы  $M^+$  и образуются путем ПИ в условиях проведенного эксперимента, их невозможно обнаружить на фоне существенно более интенсивных линий изотопных ионов ( $m+1$ ) радикалов  $(M-H)$ .

5. Плотность ионных токов однотипных радикалов и ассоциатов зависит от характера групп при азоте: она существенно увеличивается по мере замещения атомов водорода в аминогруппе на алкильные радикалы.

6. Эффективность ПИ алкиламинов, особенно вторичных и третичных, велика. Так, суммарная плотность ионных токов при ионизации третичных алкиламинов на окисленном вольфраме достигает  $\sim 0,1 \text{ А/Па}\cdot\text{см}^2$ , т. е. каждые 2–5 молекул амина, поступающие на поверхность эмиттера, приводят к образованию в среднем одного иона.

7. Температурные зависимости токов ионов разного состава характерны (см. рис. 2). Это связано с различием температурных зависимостей выхода реакций образования ионизирующихся частиц каждого вида; реакции образования ассоциатов протекают при более низких температурах, чем реакции диссоциации; температурный порог реакции образования частиц  $(M-Alk)$  значительно выше, чем порог реакции отщепления атома водорода; при этом пороговые температуры ионизации частиц  $(M+H)$  и  $(M-H)$  определяются пороговой температурой

<sup>1</sup> При такой градуировке манометра делается ошибка в определении  $p$  паров органических веществ в направлении увеличения  $p$ . Поэтому приведенные значения  $j$  соответственно занижены

ПИ [30, 39], а частиц  $(M-Alk)$  — температурным порогом реакции [23, 30].

8. Частицы  $(M+H)$  образуются на поверхности эмиттера в результате ассоциации с помощью водородной связи адсорбированных молекул и последующего распада ассоциатов [39].

Влияние заместителей в молекулах аминов на состав масс-спектров ПИ и на эффективность ионизации продемонстрировано на примере ПИ триметиламинов вида  $(CH_3)_2N-CH_2-R$ , где  $R: CH_3(I), CH=CH_2(II), N(CH_3)_2(III), CN(IV), C_6H_5(V), \alpha-C_6H_4NO_2(VI)$  [34, 35]. Масс-спектры ПИ этих веществ состоят из линий ионов  $(M-H)^+$  и  $(M-R)^+$ . Эффективность образования ионов  $(M-H)^+$  существенно зависит от электроотрицательности заместителя  $R$ : плотности токов ионов  $(M-H)^+$  различаются в пределах пяти порядков величин (от  $\sim 2 \cdot 10^{-2}$  до  $\sim 2 \cdot 10^{-7}$   $A/\text{Па} \cdot \text{см}^2$ ) и качественно коррелируют с константами Тафта заместителей.

Радикалы  $(M-R)$  указанных триметиламинов одинаковы —  $(CH_3)_2N\dot{C}H_2$ ; они дают при ПИ устойчивые ионы  $(CH_3)_2N^+CH_2 \rightleftharpoons (CH_3)_2NC^+H_2$ , стабилизированные наличием у атома азота неподеленной пары электронов и электронодонорными метильными группами. Однако плотности тока ионов этих радикалов и вид зависимостей  $j(T)$  при ионизации на одном и том же эмиттере заметно различаются (рис. 3). Это связано с различием  $\gamma(T)$ . По величине плотности тока ионов  $(M-R)^+$  тетраметилдиаминометана ( $j \geq 5 \cdot 10^{-2} A/\text{Па} \cdot \text{см}^2$ ) и по отсутствию зависимости  $j$  от  $T$  в широком интервале температур можно заключить, что потенциал ионизации данного радикала  $V < \varphi_a^*$ . При этом  $\beta \sim 1$  [3] и, как следует из (9), зависимости  $I(T)$  во всех остальных случаях передают зависимости  $\gamma(T)$ , а величины  $j$  соотносятся как величины  $\gamma$ .

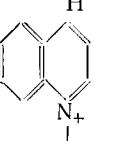
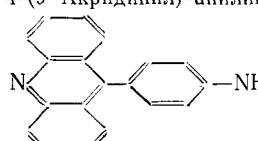
Прослеживается качественная корреляция между выходом на эмиттере продуктов реакций с образованием радикалов  $(M-R)$  и энергией образования радикала  $R$ . Чем меньше последняя, тем больше плотность тока ионов  $(M-R)^+$ . Следует отметить, что суммарная плотность токов всех ионов при ПИ замещенных триметиламинов велика и незначительно отличается при переходе от одного соединения к другому. Так, для соединений (I) — (V) суммарная плотность тока заключена в пределах  $\sim 10^{-2} — 10^{-1} A/\text{Па} \cdot \text{см}^2$  [34].

Ионизация более сложных аминов, таких как акридинилтетрагидрохинолины и акридинилнилины с различными заместителями при атомах азота, бензимидазолы, алкалоид алломатрин и др. (масс-спектры ПИ некоторых из них приведены в табл. 2), подчиняется тем же закономерностям образования ионов; что и ПИ простых аминов [37]; в частности, их масс-спектры состоят из такого же характерного набора линий ионов  $(M+H)^+, M^+, (M-H)^+, (M-R)^+, (M-H-2nH)^+$ .

На основе анализа масс-спектров ПИ аминов и их производных сформулированы простые правила образования ионов, пользуясь которыми можно прогнозировать состав ионов в масс-спектрах ПИ аминов и оценивать плотности ионных токов [37, 43]. Эти правила находят объяснение в высокой селективности ПИ по отношению к  $V$  ионизирующихся частиц, в энергетической выгодности образования ионов с насыщенными связями, которые в случае аминов можно представлять в виде ионов с четырехвалентным положительно заряженным атомом азота, имеющим гибридные орбитали, и в зависимости величины  $V$  ионизирующихся частиц от электроотрицательности заместителей. Так, при ионизации молекул амина  $R^1R^2N-CH_2-R$  всегда будут образовываться ионы радикалов  $(M-H)$  и  $(M-R)$ , получающихся при разрыве в адсорбированных молекулах  $\beta$ -связи относительно азота. Плотность тока ионов  $(M-H)^+$  будет определяться электроотрицательностью заместителей  $R^1, R^2, R$ . В случае алкиламинов  $j$  составляет: для первичных  $\sim (10^{-6} — 10^{-4})$ , для вторичных  $\sim 10^{-3}$ , для третичных  $\sim (10^{-2} — 10^{-1}) A/\text{Па} \cdot \text{см}^2$  [30]. Плотность тока ионов  $(M-R)^+$  зависит от электроотрицательности заместителей  $R^1$  и  $R^2$ , а также от энергии образования

ТАБЛИЦА 2

Масс-спектры некоторых N,N-гетероциклических соединений [37]

Соединение	$m_i$ , a. e.	Ион	Относительная интенсивность, %	$T$ , К	$j$ , $A/cm^2$
6 - (9'-Акридинил)-1-этил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин	339 338 337 335 323 180 158	(M+H) <sup>+</sup> M <sup>+</sup> (M-H) <sup>+</sup> (M-3H) <sup>+</sup> (M-CH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>  	0,5 4 11 100 1,5 2 10	1000	$\sim 5 \cdot 10^{-8}$ (90)
4-(9'-Акридинил)-анилин	272	(M+H) <sup>+</sup>	15		—
	271	M <sup>+</sup>	100	1150	$2 \cdot 10^{-11}$ (120)
4-(9'-Акридинил)-диметиланилин	299 298	(M+H) <sup>+</sup> M <sup>+</sup>	1 2		—
	297	(M-H) <sup>+</sup>	100	150	$\sim 2 \cdot 10^{-10}$ (120)
4-(9'-Акридинил)-диэтиланилин	327 326 325 323 321 311	(M+H) <sup>+</sup> M <sup>+</sup> (M-H) <sup>+</sup> (M-3H) <sup>+</sup> (M-5H) <sup>+</sup> (M-CH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	— 1 67 33 11 100	1150	$1 \cdot 10^{-9}$ (100)
Алломатрин	249 247 245 243 241 239 235 235	(M+H) <sup>+</sup> (M-H) <sup>+</sup> (M-3H) <sup>+</sup> (M-5H) <sup>+</sup> (M-7H) <sup>+</sup> (M-9H) <sup>+</sup> (M-11H) <sup>+</sup> (M-13H) <sup>+</sup>	— 75 80 100 60 20 10 2	1170	$1 \cdot 10^{-8}$ (25)

\* В скобках приведена температура испарителя, °С.

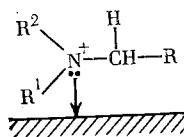
ния радикала  $R$ . Если  $R^1$  и  $R^2$  — алкильные радикалы, то плотность тока ионов  $(M-R)^+$  составляет  $\sim (10^{-2}-10^{-1}) \text{ А/Па см}^2$  [30, 32–34].

При ионизации молекул с алкильными заместителями в масс-спектре ПИ также должны наблюдаться линии ионов  $(M-H-2nH)^+$  и  $(M-R-2nH)^+$ , которые образуются при ионизации продуктов дегидрирования молекул на поверхности окисленных металлов (при использовании металлических эмиттеров эти ионы практически не наблюдаются). Интенсивность линий таких ионов при ионизации аминов с линейными алкильными заместителями меньше интенсивности линий ионов  $(M-H)^+$  и  $(M-R)^+$  и уменьшается по мере увеличения  $n$ . В масс-спектрах алициклических соединений с атомом азота в кольце интенсивность линий ионов  $(M-H-2nH)^+$ , в которых кольцо ароматизировано, может быть значительной и превышать интенсивность линий ионов  $(M-H)^+$  [37].

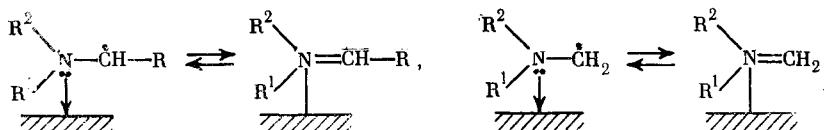
В масс-спектрах ПИ первичных и вторичных аминов при низких температурах эмиттера всегда должны быть линии ионов  $(M+H)^+$ , образующихся при ионизации комплексов  $(M+H)$ ; комплексы получаются в результате автоассоциации молекул на поверхности эмиттера [39]. Ионы  $(M+H)^+$  могут наблюдаться и при ионизации третичных аминов; однако комплексообразование в этом случае будет обязано наличию в остаточном газе масс-спектрометра полярных молекул, например  $H_2O$  [32, 34].

Измеримые точки молекулярных ионов  $M^+$  можно получать в тех случаях, когда потенциалы ионизации молекул не превышают работы выхода эмиттера более чем на  $\sim 2$  эВ, причем молекулы за время жизни в адсорбированном состоянии не должны претерпевать полного превращения в частицы другого химического состава. Это имеет место, например, в случае ароматических аминов и  $N$ -гетероциклических соединений [37, 42]. Однако и при выполнении указанных условий линии ионов  $M^+$  легче выявить, как отмечалось, при ионизации веществ, не образующих эффективно ионов  $(M-H)^+$ .

Закономерности образования ионов, общие для всех аминов и их производных и не зависящие от материала эмиттера, использованы для уяснения схемы адсорбции молекул аминов и их реакций на эмиттере [20, 43]. Можно заключить, что адсорбция аминов осуществляется путем установления координационной связи с адсорбентом; происходящее при этом оттягивание электронной пары к эмиттеру приводит к образованию на атоме азота частичного положительного заряда:



Это вызывает существенное ослабление  $\beta$ -связей по отношению к атому азота [44] и объясняет образование на поверхности эмиттера радикалов  $(M-H)$  и  $(M-R)$ :



Такие частицы, как показывают измерения их средних времен жизни на поверхности эмиттера, достаточно долго живут на эмиттере [23] (см. ниже), приходят с ним в тепловое и зарядовое равновесие и, десорбируясь, ионизируются по механизму поверхностной ионизации.

Кроме рассмотренных реакций при адсорбции аминов могут протекать и другие реакции, приводящие к появлению как ионизирующихся

ТАБЛИЦА 2

Масс-спектры ПИ некоторых алкилгидразинов [36]

Соединение	$M$ , а. е.	$V_M$ , В	$m_i$ , а. е.	Ион	Относительная интенсивность, %	$i$ , $\text{A}/\text{cm}^2$	$T$ , К	$V_i$ , В
1,1-Диметилгидразин	60	7,46 [45]	60 59 45	$M^+$ $(M-H)^+$ $(M-CH_3)^+$	30 100 0,4	$2 \cdot 10^{-10}$ — —	1170	$7,35 \leq V \leq 7,8$ $\leq 7,4$ —
1-Этил-1-метилгидразин	74	—	74 73 59 45	$M^+$ $(M-H)^+$ $(M-CH_3)^+$ $(M-C_2H_5)^+$	60 100 8 0,7	$5 \cdot 10^{-9}$ — — —	1200	$7,2 \leq V \leq 7,5$ $\leq 7,3$ — —
Тетраметилгидразин	88	7,76 [46]	88 87 85 73	$M^+$ $(M-H)^+$ $(M-3H)^+$ $(M-CH_3)^+$	50 100 0,7 24	$3,5 \cdot 10^{-8}$ — — —	1200	$\leq 7,2$ $\leq 7,15$ — —
1,1- <i>n</i> -Дибутилгидразин	144	7,57 [45]	144 143 141 139 137 101 99 97 87 85	$M^+$ $(M-H)^+$ $(M-3H)$ $(M-5H)$ $(M-7H)$ $(M-C_3H_7)$ $(M-C_3H_7-2H)$ $(M-C_3H_7-4H)$ $(M-C_4H_9)$ $(M-C_4H_9-2H)$	6 100 15 5 0,7 100 15 5 7 2	$2 \cdot 10^{-8}$ — — — — $2 \cdot 10^{-8}$ — — — —	1150	$\leq 7,5$ $\leq 7,2$ — — — — — — — —

(например, продуктов дегидрирования молекул — частицы  $(M-H-2nH)$  и  $(M-R-2nH)$ ), так и неионизирующихся фрагментов молекул. Однако наблюдаясь во многих случаях высокая эффективность образования ионов  $(M-H)^+$  и  $(M-R)^+$  указывает на то, что реакции с образованием частиц  $(M-H)$  и  $(M-R)$  при адсорбции аминов являются доминирующими и могут идти с выходом, близким к единице.

В пользу приведенной картины адсорбции молекул аминов свидетельствуют и низкие пороговые температуры ионизации радикалов  $(M-H)$ , даже более низкие, чем пороговые температуры ионизации потоков атомов Cs той же плотности [23]: если бы адсорбированные молекулы аминов связывались с поверхностью многими атомами, десорбция частиц происходила бы при значительно более высоких температурах.

Изучение ПИ рядов алкилгидразинов [30, 36] на эмиттерах из окисленных W и Mo показывает, что введение в молекулу второго гетероатома с образованием связи  $\text{N}-\text{N}$  хотя и приводит к некоторым отличиям в закономерностях образования ионов по сравнению с аминами, например к образованию ионов  $M^+$  (вследствие уменьшения величин  $V_M$  молекул и сближения потенциалов ионизации молекул и радикалов  $(M-H)$  по сравнению с аминами) и к отсутствию линий ионов ассоциатов (по-видимому, вследствие сопряжения между гетероатомами), но не изменяет основной особенности ионизации азотсодержащих органических соединений: главным образом получаются ионы с насыщенными связями; их можно представлять в виде ионов с четырехвалентным положительно заряженным атомом азота, имеющим гибридные орбитали (табл. 3). Эффективность ионизации алкилгидразинов большая; например плотность тока ионов  $(M-H)^+$  для триметил-, тетраметил- и дибутилгидразина  $\simeq 10^{-2}-10^{-3} \text{ A}/\text{Pa} \cdot \text{cm}^2$ .

Сравнение данных по ПИ ряда производных гидразинов [38], в молекулах которых атомы образуют связи  $\text{N}=\text{N}=\text{C}$  (гидразоны),  $-\text{N}=\text{N}-$  (азосоединения) и  $\text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N}$  (тетразены), с данными по ПИ алкиламинов и алкилгидразинов показывает, что эффективность ионизации радикалов ( $\text{M}-\text{H}$ ) уменьшается в ряду: амин > гидразин > гидразон > азосоединение (в масс-спектре ПИ тетраметилтетразена линия ионов ( $\text{M}-\text{H}$ )<sup>+</sup> вообще отсутствует); эффективность же ионизации молекул в этом ряду увеличивается (масс-спектр первичных ионов тетраметилтетразена состоит только из линии ионов  $\text{M}^+$ ). В отличие от гидразинов в масс-спектрах производных гидразинов отсутствуют линии ионов ( $\text{M}-\text{Alk}$ )<sup>+</sup>, обязаные ионизации частиц, получающихся при диссоциации молекул по связи  $\text{N}-\text{C}$ . Эти отличия объясняются не столько уменьшением величин  $V_m$  молекул в данном ряду соединений и увеличением потенциалов ионизации радикалов ( $\text{M}-\text{H}$ ) и ( $\text{M}-\text{Alk}$ ), сколько уменьшением выхода реакций на поверхности эмиттера с образованием указанных радикалов.

Наличие в молекулах двойной связи и возможное сопряжение между  $\pi$ -электронами и электронами неподеленных пар атомов азота могут привести к тому, что связь молекулы с поверхностью эмиттера осуществляется не только неподеленной парой атома азота, как в случае аминов, но и всей сопряженной системой электронов неподеленных пар атомов азота и  $\pi$ -электронов. Поэтому при адсорбции этих молекул не происходит такого ослабления  $\beta$ -связей, как в случае аминов, и соответственно выход реакций с образованием частиц ( $\text{M}-\text{H}$ ) и ( $\text{M}-\text{Alk}$ ) меньше, чем при адсорбции аминов, а пороговые температуры их ионизации больше.

Заметим, что хотя эффективность ПИ производных гидразинов меньше, чем аминов и гидразинов, она все-таки достаточно велика. Так, путем ПИ этих веществ могут быть получены плотности токов ионов  $\sim 10^{-4} \text{ A/Па}\cdot\text{см}^2$ .

Выявлены следующие отличия в закономерностях ПИ ряда алкильных производных фосфора и мышьяка в сравнении с аминами [47]:

1. Эффективность ионизации фосфинов и арсинов значительно меньше, чем аминов, и уменьшается в ряду соединений с гетероатомами  $\text{N} > \text{P} > \text{As}$ . Так, если при ионизации триэтиламина плотность тока ионов ( $\text{M}-\text{H}$ )<sup>+</sup> составляет  $\sim 3 \cdot 10^{-2} \text{ A/см}\cdot\text{Па}$ , то для триэтилфосфина  $j \simeq 3 \cdot 10^{-4}$ , а для трипропиларсина — только  $7 \cdot 10^{-8} \text{ A/см}^2\cdot\text{Па}$ .

2. Характерный для аминов распад адсорбированных молекул с образованием радикалов ( $\text{M}-\text{R}$ ) в случае фосфинов и арсинов не проявляется: в масс-спектрах фосфинов линии ионов ( $\text{M}-\text{R}$ )<sup>+</sup> малоинтенсивны, а в масс-спектрах арсинов вообще отсутствуют.

3. При ионизации фосфинов и арсинов ток ионов  $\text{M}^+$  близок по величине к току ионов ( $\text{M}-\text{H}$ )<sup>+</sup>, что указывает либо на малое отличие потенциалов ионизации молекул и радикалов, либо на малый выход реакции образования радикалов в адсорбированном слое.

Перечисленные особенности ПИ фосфинов и арсинов по сравнению с аминами связаны с различием электронного строения гетероатомов, входящих в молекулы. Орбитали неподеленной пары электронов атомов Р и As имеют более выраженный, чем у атома азота, *s*-характер, что должно приводить к уменьшению вероятности образования ионов *sp*<sup>2</sup>-гибридной структуры. Кроме этого, атомы Р и As имеют незаполненные *d*-орбитали с относительно низкими энергиями, благодаря чему они способны к акцептированию электронов. Поэтому при адсорбции фосфинов и арсинов наряду с оттягиванием неподеленной пары гетероатома к эмиттеру может происходить захват электронов из эмиттера на свободные *d*-орбитали. Последнее должно приводить к ослаблению отрицательного индуктивного эффекта в адсорбированных молекулах и к уменьшению вероятности их диссоциации по  $\beta$ -связям.

## V. ОБРАЗОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННЫХ ИОНОВ В ПРОЦЕССЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ИОНИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИХ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РАСПАДОВ

В масс-спектрах практически всех соединений наряду с узкими линиями первичных ионов, десорбированных с поверхности эмиттера и «дошедших» до коллектора масс-спектрометра, присутствуют уширенные линии осколочных ионов — продуктов мономолекулярных распадов первичных ионов во время их движения в пространстве масс-спектрометра. Каждому распаду первичных ионов  $m^+ \rightarrow m_1^+ + m_2$  в масс-спектре ПИ соответствует пара линий осколочных ионов (рис. 4): распад ионов в пространстве ускорения в источнике ионов приводит к появлению линий с массой осколочных ионов  $m_1$ , уширенных в направлении малых масс или малых энергий ионов; такой же распад, происходящий в свободном от полей пространстве масс-спектрометра между ускоряющим электродом источника и зоной магнитного поля, приводит к появлению в масс-спектре уширенных линий ионов с кажущейся массой  $m^* \simeq \sqrt{m_1^2/m}$  [48]. По регистрируемой паре линий легко однозначно идентифицировать распад. При этом благодаря большой интенсивности линий первичных ионов и малому количеству линий в масс-спектрах ПИ можно фиксировать линии осколочных ионов, интенсивность которых во много (до  $\sim 10^6$ ) раз меньше интенсивности линий первичных ионов.

Ионы, полученные путем ПИ, имеют больцмановское распределение по энергиям с температурой эмиттера  $T$ ; их энергия определяется величиной  $T$  и числом колебательных степеней свободы ионизирующейся частицы (в классическом приближении полная колебательная энергия, запасаемая частицей на поверхности эмиттера до испарения, составляет  $(3N-5)kT$ , где  $N$  — число атомов в частице). Часть ионов, полная

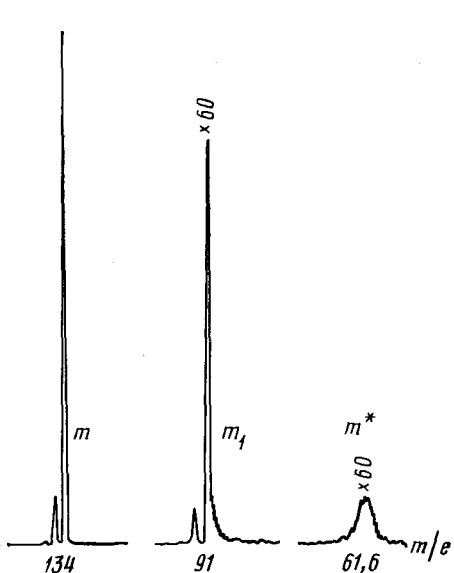


Рис. 4

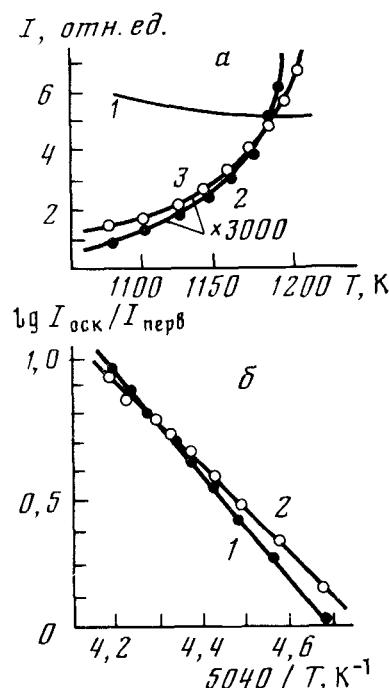


Рис. 5

Рис. 4. Линии первичных и осколочных ионов в масс-спектре ПИ диметилбензиламина

Рис. 5. Температурные зависимости токов при ионизации диэтиламина (а) для первичных ионов  $(M-H)^+$  (1), осколочных ионов с  $m_1=44$  а. е. (2) и с  $m^*=26,9$  а. е. (3) и графики Аррениуса (б) для отношений токов осколочных ионов  $m_1$  (1) и  $m^*$  (2) к току первичных ионов [32]

колебательная энергия которых превышает энергию какого-либо распада, может диссоциировать на пути движения в масс-спектрометре.

Мономолекулярные распады ионов, образованных путем ПИ, являются медленными процессами; времена жизни ионов таковы, что до распада они успевают испытать более  $10^6$ — $10^7$  внутренних колебаний [34]. Это позволяет считать, что распады ионов после их десорбции с поверхности эмиттера происходят в результате статистического перераспределения энергии возбуждения внутри иона; энергия может сконцентрироваться таким образом, что получается определенная конфигурация активированного комплекса, приводящая к его диссоцииации; для описания таких распадов применима статистическая теория масс-спектров [49].

Температурные зависимости отношения тока осколочных ионов к току материнских ионов дают возможность находить величины энергии активации распадов  $\varepsilon^*$  за определенное время движения [24] (см. рис. 5). По величинам  $\varepsilon^*$  с помощью статистической теории масс-спектров можно определять истинную энергию активации распадов или, в случае прямых распадов, энергию разрыва связи в ионе [50, 51].

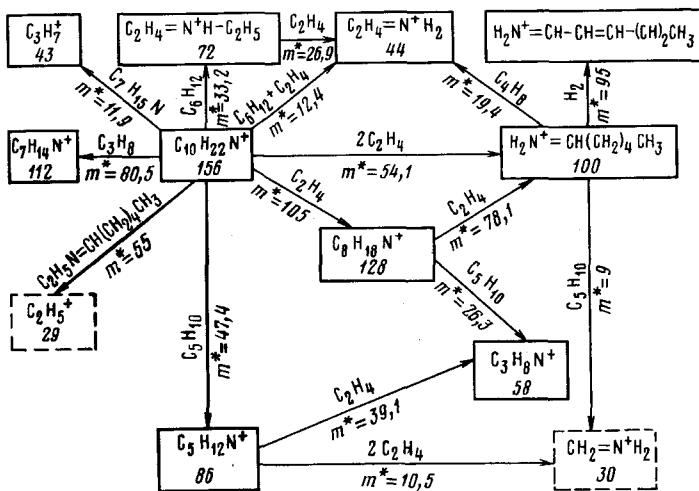


Рис. 6. Мономолекулярные распады ионов  $(M-H)^+$  диэтилгексиламина [33]

В масс-спектрах поверхностной ионизации прослеживаются все известные виды мономолекулярных распадов ионов: прямые, перегруппировочные, многоступенчатые. В большинстве случаев распады ионов, полученных путем ПИ, являются перегруппировочными и многоступенчатыми и приводят к образованию устойчивых осколков, как правило, не имеющих неспаренных электронов (см. рис. 6).

Полученные схемы фрагментации ионов различных классов органических соединений и выявленные особенности путей их распадов [33, 36, 38, 47] важны для целей поверхностно-ионизационной масс-спектрометрии органических соединений, так как по осколочным ионам можно «собрать» первичный ион (рис. 6).

Сравнение надежно экспериментально идентифицируемых и теоретически рассчитываемых распадов ионов, полученных путем ПИ, с распадами возбужденных ионов, образующихся в актах столкновения с электронами (с масс-спектром ионизации электронами) может служить определенным критерием применимости квазиравновесной теории к описанию масс-спектров ионизации электронами [36, 52] и в ряде случаев может помочь определению путей распадов при ионизации электронами [38, 52].

## VI. ПОВЕРХНОСТНО-ИОНИЗАЦИОННАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Совокупность изложенных результатов служит физико-химической основой метода поверхностно-ионизационной масс-спектрометрии (ПИМС) органических соединений. В настоящее время ПИМС можно применять лишь к определенным классам органических соединений с гетероатомами Va подгруппы. Однако распространенность и значение этих соединений достаточно велики. Ниже мы рассматриваем некоторые области использования ПИМС.

### 1. Применение в физико-химических исследованиях

В настоящее время возможны следующие применения ПИМС:

1. Для генерации потоков ионов органических соединений значительных плотностей (до  $10^{-1}$ — $10^{-2}$  А/Па·см<sup>2</sup>). Их особенностью служит малый разброс начальных энергий вследствие максвелловского распределения ионов по скоростям с температурой эмиттера. Энергия колебательного возбуждения ионов легко регулируется путем изменения  $T$  эмиттера, что можно использовать в ряде задач, например при исследованиях влияния колебательного возбуждения ионов на кинетику ионно-молекулярных реакций.

2. Для выявления гетерогенных реакций по химическому составу ионов. Можно по зависимостям  $I_i(T)$  находить при известных  $\beta_i(T)$  зависимости  $\gamma_i(T)$  по формулам (7)–(9) и пропорциональные  $\gamma_i(T)$  концентрационные зависимости от  $T$  для  $i$ -ных частиц на поверхности. Пример возможности таких определений иллюстрирует рис. 3. Можно также выявлять некоторые перегруппировочные реакции на поверхности, как показывает ионизация молекул этил- $\eta$ -амиламина, частично превращающихся в молекулы *N*-этилпинеридина [53].

3. Для оценки времен жизни колебательно-возбужденных ионов по отношению к мономолекулярным распадам [34], а также для определения энергии активации  $\varepsilon$  таких распадов в ионах [24, 50, 51]. Насколько нам известно, в настоящее время нет других экспериментальных методов нахождения  $\varepsilon$  в ионах, которые не требовали бы знания термохимических констант для ионов.

4. Для определения кинетических характеристик термической десорбции частиц. На этом вопросе остановимся подробнее, так как он не был рассмотрен.

Кинетические характеристики термической десорбции — средние времена жизни  $\tau(T)$  адсорбированных частиц по отношению к десорбции ионов и нейтральных частиц, величины энергии активации десорбции  $E^+$  и  $E^0$  этих частиц и предэкспоненциальные множители  $C$  и  $D$  в уравнении для потока десорбирующихся частиц  $v^+ + v^0 = N[C \exp(-E^+/kT) + D \exp(-E^0/kT)] = N/\tau$  ( $N$  — концентрация частиц на поверхности) являются важнейшими характеристиками взаимодействия частиц с твердым телом. Для их определения используют нестационарные процессы ( $v^+ + v^0 \neq v$ ), в которых  $N$  изменяется со временем. Измеряемые токи ионов пропорциональны  $N$ .

В случае многоатомных молекул и радикалов органических соединений исследование ионизации в нестационарных условиях усложняет одновременное нахождение на поверхности эмиттера частиц различного состава, участвующих в реакциях по многим каналам, что дополнительно изменяет  $N_i$  с течением времени.

В работах [23, 54, 55] проанализирована возможность определения кинетических характеристик десорбции многоатомных частиц с учетом реакций в поверхностном слое при использовании двух изотермических способов создания нестационарности, поясненных на рис. 7: путем модуляции напряжения у поверхности эмиттера [56] (при  $\beta_i > 0,1$ ) и модуляции плотности поступающего потока молекул [57]. Решения дифференциальных уравнений, описывающих в каждом способе изменения  $N_i$  со временем, позволили уяснить смысл измеряемых характеристик,

в том числе и при ионизации молекул на неоднородных поверхностях. Как правило,  $\tau$  определяется убылью частиц на поверхности вследствие всех происходящих на ней процессов и представляет, таким образом, нужную для практики величину. В ряде частных случаев удается выделить  $\tau_i^+(T)$  и  $\tau_i^0(T)$  и соответственно  $E_i^+$  и  $E_i^0$ . В случае неоднородных поверхностей все определяемые параметры эффективные; по величине они приближаются к характеристикам десорбции с участков с наибольшими значениями  $\phi$ .

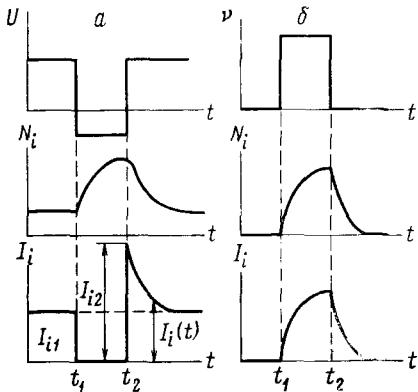


Рис. 7. Иллюстрации к методу модуляции напряжения (a) (сигнал прямоугольной формы задерживающего ионы напряжения включен на время от  $t_1$  до  $t_2$ ,  $v=\text{const}$ ,  $T=\text{const}$ ) и к методу модуляции плотности потока (b) (поток молекул поступает в промежуток времени от  $t_1$  до  $t_2$ ,  $U=\text{const}$ ,  $T=\text{const}$ )

При модуляции напряжения по токам  $I_{i2}$  и  $I_{ii}$  на рис. 7 можно найти близкие к коэффициентам ионизации  $\beta_i'$  величины  $\beta_i' = \beta_i / \{1 + [k_d / (k_0 + k_+)]\}$ , где  $k_d$ ,  $k_0$  и  $k_+$  — константы скоростей диссоциации, термодесорбции нейтральных  $i$ -тых частиц и термодесорбции их ионов соответственно. Видно, что  $\beta_i' < \beta_i$ , поэтому по величинам  $\beta_i'$  можно оценивать с помощью (3) и (5) верхний предел возможных значений  $V_i$ . Эти оценки  $V_i$  точнее, чем по величинам стационарных токов (6) и (7), и не требуют знания многих входящих в эти формулы трудно определяемых величин.

В табл. 4 приведены эффективные кинетические характеристики десорбции и величины  $\beta'$ , полученные методом модуляции напряжения для нескольких радикалов триэтиламина, трибутиламина и тетраметилдиаминометана при их ионизации на окисленных вольфрамовых проволоках. Это первые определения, сделанные методами ПИ для частиц столь сложного состава. Видно, что энергия активации десорбции ионов мала. Благодаря этому малы пороговые температуры ионизации данных радикалов на окисленных вольфрамовых проволоках; они меньше, чем для ионизации таких же потоков атомов Cs.

Величины  $\tau$  в исследованных интервалах температур  $T$  составляют десятки — сотни миллисекунд; такие времена достаточны для установления полного теплового равновесия в адсорбированном слое частиц.

5. Для определений или оценок потенциалов ионизации частиц, образующих положительные ионы. Определения  $V$  ионизирующихся путем ПИ частиц можно производить различными способами: 1) по наклону графиков  $\lg I_i = f(1/T)$  в случае, когда зависимость  $I_i(T)$  экспоненциальная (формула (8)), а зависимость  $\gamma_i(T)$  можно не учитывать

ТАБЛИЦА 4

Кинетические характеристики термической десорбции некоторых азотсодержащих радикалов с эмиссионно-неоднородных окисленных вольфрамовых проволок

Радикал	$E_+^* \pm 0,1, \text{ эВ}$	$\lg C^*$	$\beta' (7)$	$E_0^* \pm 0,1, \text{ эВ}$	$\lg D^*$	Ссылки
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NC}_2\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5$	1,7	$12,0 \pm 0,4$	0,9 (900 K)	—	—	[23]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NC}_2\text{H}_5\text{CH}_2$	1,2	$9,4 \pm 0,4$	1,0 (840 K)	—	—	[23]
$(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NC}_4\text{H}_8\text{C}_4\text{H}_9$	1,7	$12,5 \pm 0,4$	0,9 (900 K)	—	—	[23]
$(\text{CH}_3)_2\text{NCHN}(\text{CH}_3)_2$	1,0	$8,3 \pm 1,0$	0,99 (840 K)	$2,1 \pm 0,1$	$12 \pm 1$	[54]
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$	1,5	$11,0 \pm 1,0$	0,88 (800 K)	$1,5 \pm 0,1$	$10 \pm 1$	[54]

[36, 42]. При этом полагают, что отношение статистических сумм  $A_i$  практически не зависит от  $T$ . Погрешность, связанная с этим допущением, составляет величины  $\sim kT$ , что подтвердили результаты определения  $V$  молекул анилина [42] и других соединений, потенциалы ионизации которых известны из определений другими методами [30]; 2) По величине максимальной плотности тока и соответствующей ей  $T$ . По формуле (6) находят  $\beta_i$ , и по его величине с использованием (3) и (5) определяют  $V_i$ ; при этом принимают  $\gamma_i(T) = 1$ , а  $v$  находят по давлению пара вещества в приборе. Если давление измеряется ионизационным манометром, градуированным по азоту, то определенные значения  $\beta$  меньше истинных, а потенциалы ионизации соответственно больше истинных. Так как значения  $V$  радикалов с гетероатомами  $V_a$  подгруппы, как правило, не известны [18], то даже оценки их возможных предельных величин представляют интерес. Большинство оценок сделано этим способом. 3) По величинам  $\beta'$ , полученным методом модуляции напряжения, который осуществим при  $\beta' \geq 0,1$ .

В табл. 5 приведены величины  $V$ , определенные или оцененные поверхностью-ионизационными способами. Видно, что многие радикалы азотсодержащих соединений имеют относительно небольшие потенциалы ионизации.

## 2. Использование в аналитической и в структурной химии органических соединений

Характерность масс-спектров ПИ органических соединений, простые правила образования ионов, позволяющие прогнозировать состав ионов в масс-спектрах и оценивать плотности токов в линиях, указывают на возможность использования ПИМС в аналитической и структурной химии органических соединений.

Рассмотрим некоторые возможности методов анализа, основанных на использовании ПИМС [30, 59].

Молекулярная масса анализируемого вещества может быть определена по линиям ионов  $(M-H)^+$  и, реже, по линиям ионов  $M^+$  и  $(M+H)^+$ . Во всех случаях характерный вид зависимостей  $I(T)$  каждого из этих типов ионов помогает их идентификации (см. рис. 2): ток ионов  $M^+$ , как правило, растет с увеличением  $T$  [30, 36, 47]. По линиям  $(M-R^i)^+$  можно найти массовые числа радикалов  $R^i$ ; плотности токов ионов  $(M-H)^+$  и  $(M-R^i)^+$  дают информацию об электроотрицательности заместителей  $R^i$ ; линии  $(M-H-2nH)^+$  и  $(M-R^i-2nH)^+$  позволяют судить о степени насыщенности углеводородных заместителей  $R^i$ . Наконец, сведения о структуре каждого первичного иона можно получить по линиям его осколочных ионов (см. рис. 6).

Малое количество линий в масс-спектрах облегчает анализ смесей веществ. Степень покрытия эмиттера молекулами веществ при температурах, больших пороговых для ионизации, мала и молекулы в адсорбированном слое между собой не взаимодействуют. Поэтому масс-спектры смесей различных аминов, гидразинов и их производных аддитивно складываются из масс-спектров отдельных компонентов [30, 32]. Характерный вид зависимостей  $I(T)$  токов ионов каждого типа позволяет отличать, например, ионы  $(M_1-H)^+$  от ионов  $(M_2-R)^+$  при одинаковых величинах их масс.

Высокую селективность ПИ можно использовать для определения ультраследовых количеств примесей аминов в смесях неионизирующихся или слабо ионизирующихся путем ПИ веществ. Например, с помощью ПИМС можно анализировать третичные алкиламины и их производные, содержащиеся в количествах  $\geq 10^{-7}-10^{-8}\%$  [30].

Высокая эффективность ПИ аминов, гидразинов и производных веществ этих классов определяет высокую чувствительность анализа методом ПИМС, существенно превышающую чувствительность анализа с использованием масс-спектрометрии электронного удара. Так, с эмиттера из окисленного вольфрама площадью 1 см<sup>2</sup> можно получать при

ТАБЛИЦА 5

## Потенциалы ионизации некоторых молекул и радикалов с гетероатомами Va подгруппы

Соединение	Ионизирующая частица	V, В	Ссылки
Этиламин	(M+H)	≤7,8	[32]
»	(M-H)	≤8,3	[32]
Амиламин	(M+H)	≤7,7	[31]
»	(M-H)	≤8,0	[31]
Анилин	M	7,65±0,07	[42]
Диметиламин	(M+H)	≤7,7	[30]
»	(M-H)	≤8,3	[30]
Диэтиламин	(M+H)	≤7,2	[32]
»	(M-H)	≤7,2	[58]
»	(M-3H)	≤7,4	[32]
»	(M-CH <sub>3</sub> )	≤7,8	[32]
Пиперидин	(M+H)	≤7,6	[31]
»	(M-H)	≤7,2	[31]
Пиридин	(M+H)	≤7,5	[31]
Триметиламин	(M-H)	≤7,1	[30]
Триэтиламин	(M-H)	≤6,9	[32]
»	(M-3H)	≤7,2	[32]
»	(M-CH <sub>3</sub> )	≤7,4	[32]
Диметилоктиламин	(M-H)	≤6,9	[30]
»	(M-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> )	≤7,1	[30]
Диэтилгексиламин	(M-H)	≤6,9	[30]
»	(M-CH <sub>3</sub> )	≤7,0	[30]
»	(M-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> )	≤7,0	[30]
Дипропилбутиламин	(M-H)	≤6,9	[30]
»	(M-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	≤7,0	[30]
»	(M-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	≤7,0	[30]
Диметилэтамин	(M-H)	≤7,4	[34]
»	(M-CH <sub>3</sub> )	≤6,3	[54]
Диметилаллиламин	(M-H)	≤7,1	[34]
»	[M-(CH=CH <sub>2</sub> )]	≤6,3	[54]
Тетраметилдиаминометан	M	≤7,8	[34]
»	(M-H)	≤6,1	[54]
»	[M(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	≤6,3	[54]
»	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	≤7,7	[34]
N,N-Диметиламиноцианометан	(M-H)	≤8,4	[30]
»	(M-CN)	≤6,3	[34]
Диметилбензиламин	(M-H)	≤7,0	[34]
»	(M-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	≤6,3	[54]
n-Нитробензилдиметиламин	(M-H)	≤8,0	[34]
»	(M-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> )	≤6,3	[54]
6-(9'-Акридинил)-1-этил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин	M	≤7,2	[37]
2-Фенилбензимидазол	M	7,0÷7,3	[37]
Метилгидразин	M	7,53±0,08	[36]
»	(M-H)	≤7,4	[36]
1,1-Диметилгидразин	M	7,35≤V≤7,8	[36]
»	(M-H)	≤7,4	[36]
Триметилгидразин	M	7,2≤V≤7,5	[36]
»	(M-H)	≤7,3	[36]
Тетраметилгидразин	M	≤7,2	[36]
»	(M-H)	≤7,45	[36]
»	(M-CH <sub>3</sub> )	≤7,3	[36]
1-Этил-1-метилгидразин	M	7,3≤V≤7,5	[36]
»	(M-H)	≤7,3	[36]
1,1-n-Дибутилгидразин	M	≤7,5	[36]
»	(M-H)	≤7,2	[36]
»	(M-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	≤7,2	[36]
n-Пропилгидразонацетона	(M-H)	≤7,1	[38]
Изопропилгидразонацетона	(M-H)	≤7,1	[38]
Азопропан	M	≤7,2	[38]
»	(M-H)	≤7,2	[38]
Тетраметилтетразен	M	≤7,4	[38]
Диэтилфосфин	(M+H)	≤7,8	[47]
»	(M-H)	≤8,2	[47]
Триэтилфосфин	(M+H)	≤7,4	[47]
»	M	≤7,8	[47]
»	(M-H)	≤7,4	[47]
Трипропилфосфин	(M+H)	≤7,8	[47]
»	M	≤8,2	[47]
»	(M-H)	≤8,3	[47]
Трипропилфосфин	M	≤8,0	[47]
»	(M-H)	≤8,0	[47]

ПИ третичных аминов и их производных токи  $\sim 10^{-1}$  А/Па, в то время как в источниках ионов с ионизацией электронами в масс-спектрометрах получают токи  $\sim 10^{-4}$ — $10^{-6}$  А/Па. В связи с этим перспективным является использование ПИМС для анализа биоорганических веществ, выделение которых даже в микроколичествах требует, как правило, переработки большого количества исходного материала биогенного происхождения. Изучение ПИ алкалоида алломатрина, витамина  $B_2$ —рибофлавина и медиатора ацетилхолина показывает, что при использовании ПИМС анализ проще, а его чувствительность существенно выше, чем при использовании масс-спектрометрии с ионизацией электронами [30, 37]. В работе [30] рассмотрена перспектива использования ПИМС для определения последовательности аминокислот в пептидах и сделано заключение, что по крайней мере для относительно коротких пептидов применение ПИ позволит упростить масс-спектральный анализ и существенно увеличить его чувствительность по сравнению с масс-спектральным анализом с использованием ионизации электронами.

Важным отличительным свойством ионов, полученных путем ПИ, от ионов, образующихся при других способах ионизации, является их энергетическая определенность: при равновероятном распределении энергии по внутренним степеням свободы ионы имеют больцмановское (с температурой эмиттера) распределение по полной внутренней энергии. Это их свойство делает, по нашему мнению, перспективным использование ПИМС при решении одной из главных задач органической масс-спектрометрии — установления связи между реакционной способностью соединения и его масс-спектром.

Уровень знания закономерностей ПИ органических соединений и возможностей использования явления ПИ в аналитических и других целях в настоящее время достаточен для того, чтобы развивать практическую поверхности-ионизационную масс-спектрометрию. Поверхности-ионизационные источники ионов конструктивно просты; имеется большой опыт в их разработке для масс-спектрометров, предназначенных для изотопного анализа. При небольшой реконструкции серийных масс-спектрометров (например, при обеспечении масс-спектрометра для изотопного анализа системой напуска паров органических веществ или при снабжении масс-спектрометров для анализа органических соединений поверхности-ионизационным источником ионов) они могут быть использованы также и для поверхности-ионизационного анализа органических соединений. Примером этому может служить получение масс-спектров ПИ ряда циклических аминов при использовании масс-спектрометра МИ-1201 [60, 61]<sup>2</sup>.

## VII. ПОВЕРХНОСТНО-ИОНИЗАЦИОННЫЕ ДИОДНЫЕ ДЕТЕКТОРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Высокую эффективность ПИ аминов, гидразинов и их производных можно использовать для чувствительного и селективного детектирования микроколичеств указанных веществ, например, в воздухе или в смесях при их хроматографическом разделении. При этом очевидно, что индикацию можно осуществлять не только масс-спектрометрически, но и с помощью простых диодных устройств, в которых измеряется общий ток ионов между эмиттером и коллектором [62, 63].

К настоящему времени выяснена возможность практической реализации ПИ в диодном устройстве в условиях его работы не только в вакууме, но и в атмосфере воздуха или других газов: найдены способы изготовления эффективных эмиттеров, работающих в различных средах [27, 64]; разработаны конструкции проточных устройств, обеспечивающих практически полное попадание анализируемых веществ на поверхность эмиттера [65, 66]; установлены оптимальные режимы рабо-

<sup>2</sup> К сожалению, в этих работах авторы, получая масс-спектры при температуре эмиттера  $\sim 2000$  К, не делают различия между первичными и осколочными ионами, что уменьшает информативность масс-спектров ПИ.

ты диодных детекторов [65, 67]. Уже разработаны первые поверхностно-ионизационные приборы и уникальные по чувствительности высокоселективные методы индикации органических соединений классов аминов, гидразинов и их производных [64—67]. С помощью конструктивно простого диодного поверхностно-ионизационного детектора можно, например, регистрировать содержание в воздухе третичных алкиламинов и их производных в количествах до  $\sim 10^{-14}$ — $10^{-15}$  г/л [65].

Поверхностно-ионизационные детекторы предназначаются для следующих целей.

1. Для контроля загазованности производственных помещений в целях техники безопасности. В 1976 г. разработан поверхностно-ионизационный газоанализатор «Валдай» для непрерывного контроля загазованности производственных помещений диэтиламином [68]. После соответствующей градуировки он может быть использован и для индикации в воздухе микролючеств других вторичных и третичных алкиламинов и их производных.

2. Для обнаружения течей с высокой чувствительностью в герметичных объемах (контейнерах, трубах и т. д.). Отметим, что при замене галогенных течесискателей более чувствительными аминными предотвращается загрязнение верхних слоев атмосферы фреоном.

3. Для газовой хроматографии. Поверхностно-ионизационный детектор (ПвИД) для газовой хроматографии имеет следующие характеристики [65]. Ионизационная эффективность  $\simeq 4 \cdot 10^{-2}$  (по триэтиламину), фоновый ток  $\sim 10^{-11}$  А, уровень шума  $\sim (2 \div 10) \cdot 10^{-14}$  А, пороговая чувствительность  $\sim 5 \cdot 10^{-15}$  г/с (по триэтиламину), линейный диапазон  $\sim 10^4$ — $10^8$ , ошибки в показаниях  $\leq \pm 5\%$  (по триэтиламину), время непрерывной работы  $\geq 50$  ч, селективность по отношению к углеводородам  $\sim 10^5$ — $10^8$ .

Важно, что в отличие от практических существующих селективных детекторов ПвИД селективен по отношению не к гетероатому, а к характеру функциональной группы, содержащей атом азота [62]. Поэтому он может быть использован для функционального газохроматографического (ГХ) анализа азотсодержащих соединений [69]. Так, при параллельном детектировании компонентов на выходе ГХ-колонки ПвИД и пламенно-ионизационным детектором (ПИД) можно определять тип аминогруппы в алифатических аминах: отношение сигналов ПвИД/ПИД при использовании, например, ПИД фирмы Пай-Юникам составляет для третичных аминов  $\sim 10^3$ — $10^4$ , для вторичных  $\sim 10^2$ , для первичных  $\sim 10$  [69, 70].

Высокую эффективность ПИ по отношению к третичным алкиламинам, существенно превышающую эффективность ПИ всех других классов органических соединений, можно использовать для равночувствительного детектирования с помощью ПвИД любых органических соединений в смесях при их ГХ-разделении: пропуская через ГХ-колонку вместе с газом-носителем третичный алкиламин постоянной концентрации и регистрируя с помощью ПвИД изменение его объемной концентрации при прохождении через детектор компонентов смеси, можно определять объемную концентрацию компонентов [71].

4. Для решения ряда специальных задач, в которых требуется индикация и идентификация субмикролючеств аминов и их производных, например, для обнаружения следов токсичных веществ в целях охраны окружающей среды, для идентификации аминов, определяющих характер запаха, для определения следовых количеств алкиламинов и их производных в герметично замкнутых объемах, для анализа аминов, выделяемых живыми организмами и т. д.

В заключение заметим, что при использовании в поверхностно-ионизационном методе детектирования первоначальной дополнительной стадии — химической модификации анализируемых веществ в амины — метод может стать универсальным, пригодным для всех веществ, для которых эта модификация возможна. Так, например,  $N$ -нитрозосоединения легко превратить в амины путем денитрозирования; поэтому ПвИД

можно использовать для определения содержания канцерогенных N-нитрозосоединений в пищевых продуктах и во внешней среде.

\* \* \*

Таким образом, лишь недавно было установлено, что органические соединения способны образовывать устойчивые многоатомные положительные ионы путем поверхностной ионизации. В результате исследования закономерностей этого явления для соединений с гетероатомами Va подгруппы возникли широкие возможности использования ПИ в физической и аналитической химии этих соединений. Большое практическое значение имеет уникально высокая чувствительность обнаружения с помощью ПИ микроколичеств ряда веществ в атмосфере и в других смесях.

Уже сейчас есть указания на то, что соединения других классов также могут ионизироваться путем ПИ [19, 30, 72—75]. Не вызывает сомнений, что дальнейший поиск ионизирующихся путем ПИ соединений и исследование закономерностей их ионизации существенно расширят области использования явления.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kingdon K. H., Langmuir I. Phys. Rev., 1923, v. 21, p. 380.
2. Kingdon K. H., Langmuir I. Proc. Roy. Soc. (A), 1925, v. 107, № A741, p. 61.
3. Зандберг Э. Я., Ионов Н. И. Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969.
4. Зандберг Э. Я. Ж. техн. физики, 1974, т. 44, с. 1809.
5. Зандберг Э. Я., Ионов В. И. В сб.: Проблемы современной физики. Ред. Александров А. П. Л.: Наука, 1980, с. 487.
6. Ионов Н. И. Ж. эксп. теор. физики, 1948, т. 18, с. 174.
7. Агашев Е. И., Беляков Ю. И. Ж. техн. физики, 1960, т. 30, с. 223.
8. Зандберг Э. Я., Ионов Н. И. Докл. АН СССР, 1961, т. 141, с. 139.
9. Палмер Г. В сб.: Успехи масс-спектрометрии. Ред. Уолдрен Дж. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 95.
10. Фомин О. К., Тихомиров М. В., Туницкий Н. Н. Ж. техн. физики, 1964, т. 34, с. 1441.
11. Folmer O. F., Jang K., Perkins G. Anal. Chem., 1963, v. 35, p. 454.
12. Фомин О. К., Тихомиров М. В. Ж. физ. химии, 1964, т. 38, с. 725.
13. Фомин О. К., Тихомиров М. В., Туницкий Н. Н. Кинетика и катализ, 1965, т. 6, с. 634.
14. Umsleid M. E., Woods F. G., Johnson G. E. J. Catalysis, 1966, v. 5, p. 293.
15. Page F. M., Goode G. G. Negative Ions and the Magnetron. London—New York—Sidney: Wiley—Intersc., 1969.
16. Herron J. T., Rosenstock H. M., Shields W. R. Nature, 1965, v. 206, p. 611.
17. Зандберг Э. Я., Палеев В. И. Ж. техн. физики, 1972, т. 42, с. 844.
18. Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и средство к электрону. Справочник. Ред. Кондратьев В. Н. М.: Наука, 1974, с. 294.
19. Зандберг Э. Я., Расулов У. Х., Шустров Б. Н. Докл. АН СССР, 1967, т. 172, с. 885.
20. Расулов У. Х. Автограферат дис. на соиск. уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР, 1969.
21. Бакулина И. Н., Блашенков Н. М., Лаврентьев Г. Я., Палеев В. И., Шустров Б. Н. Письма в ЖТФ, 1975, т. 1, № 4, с. 170.
22. Бакулина И. Н., Зандберг Э. Я., Ионов Н. И. Ж. техн. физики, 1965, т. 35, с. 562.
23. Зандберг Э. Я., Ионов Н. И., Расулов У. Х., Халиков Ш. М. Там же, 1978, т. 48, с. 133.
24. Зандберг Э. Я., Расулов У. Х. Докл. АН СССР, 1968, т. 178, с. 327.
25. Лосев С. А., Осипов А. И. Успехи физ. наук, 1961, т. 74, с. 393.
26. Зандберг Э. Я., Расулов У. Х. Ж. техн. физики, 1968, т. 38, с. 1793.
27. Зандберг Э. Я., Расулов У. Х., Халиков Ш. М. Там же, 1976, т. 46, с. 832.
28. Зандберг Э. Я., Назаров Э. Г., Расулов У. Х. Там же, 1980, т. 50, с. 796.
29. Beesley H. D. Field Ionization Mass Spectrometry. Oxford: Pergamon Press, 1971.
30. Расулов У. Х. Дис. на соиск. уч. ст. докт. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР, 1979.
31. Зандберг Э. Я., Расулов У. Х., Шарапудинов М. Р. Теор. и эксперим. химия, 1970, т. 6, с. 328.
32. Зандберг Э. Я., Расулов У. Х., Шарапудинов М. Р. Там же, 1971, т. 7, с. 363.
33. Зандберг Э. Я., Расулов У. Х., Халиков Ш. М. Ж. орган. химии, 1976, т. 12, с. 1143.
34. Зандберг Э. Я., Расулов У. Х., Тахистов В. В., Шарапудинов М. Р. Теор. и эксперим. химия, 1970, т. 6, с. 776.
35. Зандберг Э. Я., Расулов У. Х. Там же, 1972, т. 8, с. 114.
36. Расулов У. Х. Ж. орган. химии, 1973, т. 9, с. 1573.
37. Зандберг Э. Я., Расулов У. Х. Теор. и эксперим. химия, 1972, т. 8, с. 658.
38. Расулов У. Х., Халиков Ш. М. Ж. орган. химии, 1976, т. 12, с. 479.
39. Зандберг Э. Я., Расулов У. Х. Докл. АН СССР, 1969, т. 187, с. 777.

40. *Watanabe K., Nakayama T., Motte J. J. Quant. Spectr. Radiation Transfer*, 1962, v. 2, p. 369.
41. *Вилесов Ф. И., Теренин А. Н. Докл. АН СССР*, 1957, т. 115, с. 744.
42. *Зандберг Э. Я., Расулов У. Х. Ж. техн. физики*, 1968, т. 38, с. 1798.
43. *Зандберг Э. Я., Расулов У. Х. Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1976, т. 40, с. 1561.
44. *Leclerk J. C., Lorqust J. C. J. Phys. Chem.*, 1967, v. 71, p. 787.
45. *Акопян М. Е., Вилесов Ф. И. Кинетика и катализ*, 1962, т. 4, с. 39.
46. *Dibeler V., Franklin J., Reese R. M. Цит. по [9], с. 436.*
47. *Расулов У. Х., Зандберг Э. Я., Боголюбов Г. М. Ж. общ. химии*, 1974, т. 44, с. 2198.
48. *Бейлон Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии*. М.: Мир, 1964, с. 258.
49. *Rosenstock H. M., Wallenstein M. B., Wahrhaftig A. L., Eyring H. Proc. Nat. Acad. Sci. (USA)*, 1952, v. 38, p. 667.
50. *Потехина Н. Д. Теор. и эксперим. химия*, 1970, т. 6, с. 339.
51. *Потехина Н. Д. Там же*, 1973, т. 9, с. 606.
52. *Зандберг Э. Я., Расулов У. Х., Халиков Ш. М. Ж. орган. химии*, 1974, т. 10, с. 1137.
53. *Расулов У. Х., Холов А., Журавлева И. Л. Ж. анал. химии*, 1981, т. 36, с. 1376.
54. *Зандберг Э. Я., Назаров Э. Г., Расулов У. Х. Ж. техн. физики*, 1980, т. 50, с. 1752.
55. *Зандберг Э. Я., Назаров Э. Г., Расулов У. Х. Там же*, 1981, т. 51, с. 123.
56. *Moon P. B., Oliphant M. L. Proc. Roy. Soc.*, 1932, v. 137, № 832, p. 463.
57. *Стародубцев С. В. Ж. эксп. теор. физики*, 1949, т. 19, с. 215.
58. *Зандберг Э. Я., Расулов У. Х., Шарпудинов М. Р. Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1971, т. 35, с. 334.
59. *Зандберг Э. Я., Расулов У. Х. II Всесоюзн. конф. по масс-спектрометрии. Тезисы докладов*. Л.: Наука, 1974, с. 59.
60. *Хвостенко В. И., Галкин Е. Г., Джемилев У. М., Толстиков Г. А., Якупова А. З., Рафиков С. Р. Докл. АН СССР*, 1977, т. 235, с. 417.
61. *Галкин Е. Г., Хвостенко В. И., Вырыпаев Е. М., Султанов А. Ш., Мавродиев В. К., Джемилев У. М., Якупова А. З., Толстиков Г. А. Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1979, с. 2468.
62. *Зандберг Э. Я., Расулов У. Х. Ж. анал. химии*, 1972, т. 27, с. 2459.
63. *Зандберг Э. Я., Расулов У. Х., Шустров Б. Н. Авт. свид. СССР 439747 (1971); Бюл. изобр.*, 1974, № 30, с. 103.
64. *Расулов У. Х., Зандберг Э. Я., Дробиз А. М., Бельди К. Н. Всесоюзн. конф.: Состояние и перспективы развития аналитического приборостроения до 1985 года (Тула, 1975 г.). Тезисы докладов*. М.: НИИТЭХИМ, 1975, с. 142.
65. *Зандберг Э. Я., Каменев А. Г., Палеев В. И., Расулов У. Х. Ж. анал. химии*, 1980, т. 35, с. 1188.
66. *Зандберг Э. Я., Каменев А. Г., Палеев В. И., Расулов У. Х. Авт. свид. СССР 754301 (1978); Бюл. изобр.*, 1980, № 29, с. 218.
67. *Зандберг Э. Я., Каменев А. Г., Палеев В. И., Расулов У. Х. Авт. свид. СССР 728067 (1978); Бюл. изобр.*, 1980, № 14, с. 217.
68. «Валдай». Техническое описание и инструкция по эксплуатации. М.: ОКБА, 1976.
69. *Головня Р. В., Журавлева И. Л., Теренина М. Б., Расулов У. Х., Каменев А. Г., Зандберг Э. Я. Ж. анал. химии*, 1981, т. 36, с. 533.
70. *Расулов У. Х., Каменев А. Г., Зандберг Э. Я., Головня Р. В., Журавлева И. Л., Теренина М. Б. Авт. свид. СССР 830230 (1979); Бюлл. изобр.*, 1981, № 18, с. 205.
71. *Расулов У. Х. Авт. свид. СССР 824043 (1979); Бюл. изобр.*, 1981, № 15, с. 190.
72. *Block J. H., Zei M. S. Surf. Sci.*, 1971, v. 27, p. 419.
73. *Палеев В. И. Теор. и эксперим. химия*, 1978, т. 14, с. 747.
74. *Davis W. D. In: Environmental Pollutants. Detection and Measurement. Ed. Toribara T. Y., Coleman J. R., Dahneke B. E., Feldman I. New York — London: Plenum Press*, 1978, p. 395.
75. *Schade U., Stoff R., Röllgen F. W. Org. Mass Spectr.*, 1981, v. 16, p. 441.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР, Ленинград