

Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS  
OF THE STUDY OF CLUSTERS,  
NANOSTRUCTURES AND  
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY  
IZUČENIÂ KLASTEROV,  
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

*МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ*

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

**Официальный сайт издания в сети Интернет:**

**<https://www.physchemaspects.ru>**

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

*Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*

*Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov*

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственной  
университет, 2019

## ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ УРОТРОПИНА НА ИНТЕРМЕТАЛЛИДЕ $\text{NaAu}_2$ МЕТОДОМ ПОВЕРХНОСТНОЙ ИОНИЗАЦИИ

М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин

ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»  
194021, Россия, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26  
Lapushkin@ms.ioffe.rssi.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.169

**Аннотация:** На основании исследования поверхностной ионизации уротропина на поверхности сплава  $\text{NaAu}_2$  проанализирована ориентация адсорбированных молекул. Определено, что ионизация и обменные реакции между адсорбированными молекулами происходят на специфических центрах сплава, которым можно приписать рекордно высокую работу выхода поверхности более 7,6 эВ.

**Ключевые слова:** адсорбция, работа выхода поверхности, уротропин, поверхностная ионизация, масс-спектрометрия.

### 1. Введение

Открытие в последнем десятилетии прошлого века каталитических свойств наночастиц золота и соединения золота с другими элементами, подстегнуло бурное развитие исследований адсорбции и катализа на них [1-3]. Изменение свойств золота наблюдается и при образовании поверхностных соединений золота со щелочными металлами.

Диэтиламин (ДЭА) эффективно ионизирующийся  $W, Mo$  на и их окислах механизмом поверхностной ионизации (ПИ) [4] с образованием ионов, отвечающих продуктам распада и дегидрирования, на поверхности золота не ионизируется [5]. Формирование на поверхности золота пленки интерметаллида натрия  $\text{NaAu}_2$  по методике, представленной в [6], приводит к резкому изменению свойств поверхности. При адсорбции на ней ДЭА наблюдается высокоэффективное образование ионов, отвечающих продуктам распада молекул на поверхности и продуктам ассоциации адсорбированных соединений [5].

Каталитическую активность поверхности  $\text{NaAu}_2$  связали с концентрацией на ней натрия [5], однако, так же, как и в [6] она может быть связана с образованием поверхностных структур, сформированными атомами золота и натрия. Образование поверхностных структур на поверхности  $\text{NaAu}_2$  подтверждается уширением масс линии иона натрия при его ПИ [5]. На образование, форму и свойства таких структур могут влиять многочисленные факторы, такие как концентрация натрия в сплаве, электрическое поле [7], освещение или наличие коадсорбируемых веществ, например, кислорода. Зависимость каталитических свойств  $\text{NaAu}_2$  от этих факторов ранее исследовалась [5, 6].

Результаты исследований адсорбции азотсодержащих молекул на металлах, их окислах и ряде других поверхностей свидетельствуют, что их адсорбция определяется связью неподелённой пары электронов атомов азота с поверхностью. На этом основана теория образования масс спектров ПИ азотсодержащих соединений. Характер распадов молекул на поверхности определяется ослаблением внутримолекулярных связей при компенсации заряда атома азота, образующегося в процессе установления связи неподеленной пары электронов атома  $N$  с поверхностью. В случае аминов за счет сильной адсорбционной связи молекул с поверхностью не десорбируется молекулярный ион  $M^+$ , а десорбируются ионы валентнонасыщенных продуктов реакций на поверхности с  $N$  в четырехвалентном состоянии. При кратном количестве атомов  $N$  в соединении (гидразины и азиды) адсорбция также осуществляется за счет неподеленной пары электронов атома  $N$  [4], но в спектрах ПИ регистрируется ион  $M^+$ , образование которого можно связать с ослаблением адсорбционной связи молекул за счет гибридизации валентных электронов атомов  $N$  [4,6].

## 2. Постановка задачи

Для определения характера взаимодействия азотсодержащих молекул с поверхностью  $NaAu_2$  исследовали ПИ уротропина (1,3,5,7 – Тетраазатрицикло[3.3.1.1(3,7)]декан), молекула которого представляет собой неправильный декаэдр (см. рис. 1), в вершинах которого расположены атомы азота и углерода. При установлении с поверхностью связи неподеленной пары электронов одного из атомов азота молекулы все остальные атомы азота молекулы удалены от поверхности и, можно полагать, что их взаимодействие с поверхностью минимально. В этом случае при кратном количестве атомов азота в молекуле взаимодействие с поверхностью определяется только одним атомом  $N$ . Исследование адсорбции и ПИ уротропина ранее не производилось. Известны результаты исследований масс спектров при ионизации электронной ионизации (ЭИ) [9].

## 3. Результаты и обсуждение

Для исследования ПИ уротропина использован уротропин марки «Сорт Высший» чистотой не хуже 99,5%. В масс-спектре ЭИ уротропина не регистрировали дополнительные органические примеси. Спектр ЭИ соответствовал полученному в [9]. Экспериментальная установка и методики исследования описаны ранее, например, в работе [6]. Для предотвращения загрязнения поверхности сплава углеродом совместно с уротропином в установку напускался  $O_2$  до давления  $p = 1 \cdot 10^{-6}$  Торр.

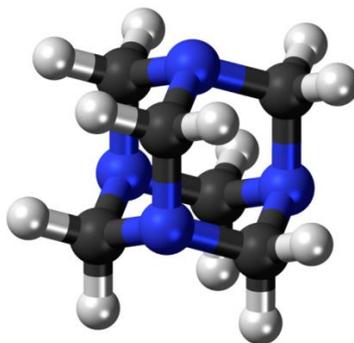


Рис. 1. Вид молекулы уротропина. Синие шары – атомы азота, чёрные шары – атомы углерода, серые шары – атомы водорода.

Таблица. Масс-спектры электронной и поверхностной ионизации уротропина при температуре 930 К

$m/z$	ЭИ	ПИ	930	ЭИ	ПИ
42	56	11	108	–	71
58	–	18	110	–	11
69	9	16	112	16	21
71	8	1	126	–	8
72	–	4	139	–	4
85	20	7	140	100	8
96	–	64	154	–	4
98	–	100			

В Таблице приведен спектр ЭИ и измеренный нами масс спектр ПИ уротропина на  $NaAu_2$  при температуре поверхности  $T = 930$  К и давлении уротропина  $p = 1 \cdot 10^{-6}$  Торр. Как видно из сравнения спектров ПИ и ЭИ основные распады, происходящие при ЭИ и связанные с колебательным возбуждением молекул, наблюдаются и при ПИ уротропина. Определение этих распадов произведено в [9] при исследовании масс спектров ЭИ дейтерированных молекул уротропина ( $m/z = 140$  Да). Последовательные распады:  $M \rightarrow (M - CH_2N)^+ (112)$  Да,  $M \rightarrow ((M - CH_2N) - CHN)^+ 112$  Да,  $M \rightarrow (((M - CH_2N) - CHN) - C_2H_4N)^+ 42$  Да. Образованные в результате этих распадов на поверхности продукты также взаимодействуют с поверхностью и подвержены дальнейшим распадам. Так  $(M - CH_2N)^+$  с  $m/z = 112$  Да в результате дегидрирования и образования двойных связей в молекуле  $-C = C-$  и  $-C = N-$  десорбируется с поверхности в виде ионов с массой 110,98 и 96 Да. Также из соединений  $(M - CH_2N)$  и/или  $((M - CH_2N) - CHN)$  образуются валентнонасыщенные соединения десорбирующиеся в виде ионов с массой 72,71,69 и 58 Да.

Образование молекулярного иона  $M^+$  с  $m/z = 140$  Да и иона  $(M - H)^+$  с  $m/z = 139$  Да соответствует образованию ионов характерному для ПИ

гидразинов и азидов, что свидетельствует, что неподелённая пара атомов  $N$  частично гибридизована с другими валентными электронами молекулы, как это имеет место, например, для азидов. Образование иона  $(M-N)^+$  происходит за счет ослабления  $\beta$ -связей относительно связанного с поверхностью азота. Последнее вызвано компенсацией частичного перетекания заряда неподеленной пары  $N$  к поверхности при образовании с ней адсорбционной связи. При этом в отличие от гидразинов и азидов не происходит образования ионов  $(M-3N)^+$ ,  $(M-6N)^+$  и т.п., что свидетельствует о локальном характере перераспределения электронной плотности в молекуле уротропина при адсорбции.

Соответствие основных каналов распада в результате ЭИ и на поверхности, а также локальное перераспределение электронной плотности при адсорбции свидетельствуют о том, что молекулы уротропина при адсорбции не претерпевают значительного искажения и перераспределения электронной плотности по внутримолекулярным связям. Действительно распределение колебательного возбуждения в молекуле уротропина в результате ЭИ приводит к разрыву связей в молекуле с образованием продуктов, регистрируемых в масс-спектре ЭИ. В результате адсорбции колебательное возбуждение молекул происходит за счет перехода молекул в тепловое равновесие с горячей поверхностью. Распределение энергии по связям независимо от источника избытка энергии определяет возможные распады молекул. Поскольку каналы распада для свободных молекул при их возбуждении ЭИ и адсорбированных молекул совпадают, то можно сделать вывод, что при адсорбции молекулы не изменилась симметрия молекулы и ее внутреннее строение, включая сохранение колебательных и вращательных распределений. Сохранение симметрии и системы внутримолекулярных связей молекул уротропина при адсорбции приводит к выводу, что молекулы уротропина адсорбируются атомом  $N$  с осью диагонали тетраэдра, образуемого атомами  $N$ , ортогонально к поверхности.

Появление при ПИ уротропина  $M^+$  свидетельствует о том, что процесс ионообразования происходит на локальных центрах поверхности. Действительно, зная потенциал ионизации уротропина, который составляет  $V = 8,5$  эВ [10], работу выхода поверхности  $NaAu_2 - 4,9$  эВ, а в присутствии кислорода  $5,5$  эВ [11], температуру поверхности  $T = 930$  К величину ионного тока можно рассчитать в соответствии с формулой Саха-Ленгмюра [3, 7]:

$$I = e\nu S / (1 + \exp(e(V - \varphi - E^{1/2}) / k_b T) / A) \quad (1)$$

где  $I$  – ток ионов,  $e$  – заряд электрона,  $\nu$  – поток атомов или молекул,  $\varphi$  – работа выхода,  $S$  – площадь эмитирующей поверхности,  $A$  – отношение

полных статистических сумм для заряженной и нейтральной частиц,  $k_b$  – постоянная Больцмана,  $E$  – напряженность электрического поля у эмиттера.

Экспоненциальный член этой формулы составит  $\sim \exp(-40)$ , что означает бесконечно малую вероятность образования молекулярного иона уротропина. Методом полного тока измеряя ионный ток  $M^+ I = 1$  нА/см<sup>2</sup> и зная величины  $V, T$ , а также давление паров уротропина  $p = 1 \cdot 10^{-6}$  Торр и пренебрегая распадами адсорбированных молекул по формуле Саха-Ленгмюра можно рассчитать  $\phi$ . В результате расчета получим, что  $\phi$  поверхности для обеспечения измеряемой плотности тока  $M^+$  должна быть в пределах 7,6–7,9 эВ.

Таким образом, молекулы уротропина не могут ионизироваться на всей поверхности сплава, имеющей недостаточно высокую  $\phi$ , а ионизируются на локальных центрах с высокой  $\phi$ . Эти центры не проявляются при определении работы выхода методом контактной разности потенциалов (КРП) и по ионизации атомов  $Na$  т.к.  $\phi$  основной части поверхности 4,9 эВ достаточна для легкой ионизации  $Na$ , а ионный ток с небольших по площади участков поверхности (локальных центров), обеспечивающих разрыв значений работы выхода 4,9–7,9 эВ, входит в нелинейные участки записи кривой КРП при использовании ионного тока  $Na$ . Однако эти центры играют определяющую роль при ионизации соединений с большим потенциалом ионизации.

Подтверждением протекания процессов ответственных за ПИ уротропина на локальных центрах поверхности может также служить образование пары ионов с массами  $m/z$  126 и 154 Да. Эта группа ионов образуется за счет обменной реакции между двумя адсорбированными молекулами уротропина. Аналогичные процессы обмена между адсорбированными молекулами наблюдались в работах [12, 13]. Эффективность обменных реакций пропорциональна времени жизни частицы на поверхности и квадрату давления паров адсорбируемого соединения. Так реакция гидрирования аминов наблюдалась на окислах металлов при низких  $T$ , когда время жизни на поверхности молекул велико. Интенсивность гидрирования была пропорциональна квадрату давления паров молекул амина. При изменении давления паров уротропина в пределах  $(1-3)10^{-6}$  Торр интенсивность масс линий с  $m/z$  126 и 154 Да в пределах погрешности эксперимента не показывала квадратичную зависимость от давления. Это означает, что лимитирующим процессом реакций обмена служит не вероятность встречи адсорбированных молекул на поверхности, а количество и свойства центров на ней.

#### 4. Заключение

Таким образом, ПИ уротропина обеспечено его адсорбцией на специфических поверхностных центрах, образованных атомами золота, натрия и, возможно, кислорода. Этим центрам можно приписать формально рекордно высокую работу выхода поверхности более 7,6 эВ. Проанализирована ориентация адсорбированных молекул уротропина и предложено, что молекулы связаны с поверхностью неподеленной парой электронов одного из атомов  $N$ , а диагональ тетраэдра, образованного атомами азота, перпендикулярна поверхности. Из анализа спектров сделан вывод, что образование спектра уротропина подобно таковому для азидов и гидразинов, что свидетельствует о гибридизации неподелённой пары электронов атомов азота в уротропине с электронами молекулы.

#### Библиографический список:

1. Gold nanoparticles for physics, chemistry and biology / ed. by C. Louis, O. Pluchery. – Singapore: Imperial College Press, 2012. – 395 p.
2. **Jansen, M.** The chemistry of gold as an anion / M. Jansen // Chemical Society Reviews. 2008. – V. 37. – I. 9. – P. 1826-1835.
3. **Пичугина, Д.А.** Квантово-химическое моделирование адсорбционных и каталитических свойств наночастиц золота в кластерном подходе / Д.А. Пичугина, С.А. Николаев, Н.Е. Кузменко // Международная конференция «Суперкомпьютерные дни в России», 28-29 сентября 2015, Москва: труды конференции. – М: МГУ, 2015. – С. 556-567.
4. **Rasulev, U.Kh.** Surface ionization of organic compounds and its application / U.Kh. Rasulev, E.Ya. Zandberg // Progress in Surface Science. – 1988. – V.28. – I. 3-4. – P. 181-412.
5. **Кнатъко, М.В.** Новые процессы в поверхностной ионизации / М.В. Кнатъко, М.Н. Лапушкин // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83. – Вып. 6. – С. 51-59.
6. **Кнатъко, М.В.** Управление термической ионизацией с помощью электропереноса катионов щелочных металлов / М.В. Кнатъко, М.Н. Лапушкин, В.И. Палеев // Письма в Журнал технической физики. – 2005. – Т. 31. – Вып. 8. – С. 19-23.
7. **Кнатъко, М.В.** Нарушение энергораспределения десорбирующихся ионов  $Na^+$  при термической ионизации на поверхности сплава  $NaAu_y$  / М.В. Кнатъко, М.Н. Лапушкин // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – Вып. 9. – С. 352-358.
8. **Зандберг, Э.Я.** Поверхностная ионизация / Э.Я. Зандберг, Н.И. Ионов. – М.: Наука, 1969. – 432 с.
9. **Ху, Х.** Methenamine in dairy products by isotope dilution gas chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry: Method validation and occurrence / X. Hu, X. Zhang, S. Abbas, et al. // Food Control. – 2015. – V. 57. – P. 89-95.
10. **Прялкин, Б.С.** Молекулярные комплексы алифатических аминов с йодом / Б.С. Прялкин // Международная научно-практическая конференция «Актуальные исследования и инновации», 14 октября 2017, Самара: сборник статей. – Самара: ООО «Центр научных исследований и консалтинга», 2017. – С. 91-95.

11. **Кнат'ко, М.В.** Термостимулированная десорбция ионизированных частиц с поверхности сплава  $Na/Au$ , активированного кислородом металлов / М.В. Кнат'ко, М.Н. Лапушкин, В.И. Палеев // Журнал технической физики. – 2004. – Т. 74. – Вып. 7. – С. 99-101.
12. **Зандберг, Э.Я.** Поверхностная ионизация ароматических углеводородов / Э.Я. Зандберг, В.И. Палеев, А.Л. Нездуров, Д.А. Понамарев // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1988. – Т. 24. – № 6. – С. 733-738.
13. **Зандберг, Э.Я.** Поверхностная ионизация терпеновых углеводородов / Э.Я. Зандберг, В.И. Палеев, А.Л. Нездуров, Д.А. Понамарев // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1988. – Т. 22. – № 2. – С. 180-187.

#### Reference:

1. Gold nanoparticles for physics, chemistry and biology / ed. by C. Louis, O. Pluchery. – Singapore: Imperial College Press, 2012. – 395 p.
2. **Jansen, M.** The chemistry of gold as an anion / M. Jansen // Chemical Society Reviews. 2008. – V. 37. – I. 9. – P. 1826-1835.
3. **Pichugina, D.A.** Quantum-chemical modeling of the adsorption and catalytic properties of gold nanoparticles in a cluster approach / D.A. Pichugina, S.A. Nikolaev, N.E. Kuzmenko // Mezhdunarodnaya konferentsiya «Superkomp'yuternye dni v Rossii», 28-29 sentyabrya 2015, Moskva: trudy konferentsii. – M: MGU, 2015. – P. 556-567. (In Russian).
4. **Rasulev, U.Kh.** Surface ionization of organic compounds and its application / U.Kh. Rasulev, E.Ya. Zandberg // Progress in Surface Science. – 1988. – V.28. – I. 3-4. – P. 181-412.
5. **Knat'ko, M.V.** New surface ionization processes / M.V. Knat'ko, M.N. Lapushkin // Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics. – 2013. – V. 58. – I. 6. – P. 827-835.
6. **Knat'ko, M.V.** Thermal ionization control using the transport of alkali metal cations / M.V. Knat'ko, M.N. Lapushkin, V.I. Paleev // Technical Physics Letters. – 2005. – V. 31. – I. 8. – P. 19-23. (In Russian).
7. **Knat'ko, M.V.** Violation of the energy distribution of desorbing ions  $Na^+$  in thermal ionization on the surface of  $NaAu_y$  alloy / M.V. Knatko, M.N. Lapushkin // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2018. – I. 9. – P. 352-358. (In Russian).
8. **Zandberg, E.Ya.** Surface ionization / E.Ya. Zandberg, N.I. Ionov. – M.: Nauka, 1969. – 432 p. (In Russian).
9. **Xu, X.** Methenamine in dairy products by isotope dilution gas chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry: Method validation and occurrence / X. Xu, X. Zhang, S. Abbas, et al. // Food Control. – 2015. – V. 57. – P. 89-95.
10. **Pryalkin, B.S.** Molecular complexes of aliphatic amines with iodine / B.S. Pryalkin // Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya «Aktual'nye issledovaniya i innovatsii», 14 oktyabrya 2017, Samara: sbornik statej. – Samara: ООО «Tsentр nauchnykh issledovaniy i konsaltinga», 2017. – P. 91-95. (In Russian).
11. **Knat'ko, M.V.** Thermally stimulated desorption of ionized particles from the oxygen-activated  $Na/Au$  surface / M.V. Knat'ko, M.N. Lapushkin, V.I. Paleev // Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics. 2004. – V. 49. – I. 7. – P. 905-908.
12. **Zandberg, E.Ya.** Surface ionization of aromatic hydrocarbons / E.Ya. Zandberg, V.I. Paleev, A.L. Nezdyurov, D.A. Ponomarev // Teoreticheskaya i eksperimental'naya

khimiya. – 1988. – V. 24. – № 6. – P. 733-738. (In Russian).

13. **Zandberg, E.Ya.** Surface ionization of terpene hydrocarbons / E.Ya. Zandberg, V.I. Paleev, A.L. Nezdyurov, D.A. Ponomarev // Teoreticheskaya i eksperimental'naya khimiya. – 1988. – V. 22. – № 2. – P. 180-187. (In Russian).

*Original paper*

**STUDY OF METHENAMINE ADSORPTION ON INTERMETALLIC  $\text{NaAu}_2$   
BY THE SURFACE IONIZATION**

M.V. Knatko, M.N. Lapushkin  
*Ioffe Institute, Saint Petersburg, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.169

**Abstract:** Based on a study of the surface ionization of methamine on the surface of the  $\text{NaAu}_2$  alloy, the orientation of adsorbed molecules is analyzed. It was determined that ionization and exchange reactions between adsorbed molecules occur at specific centers of the alloy, to which a record high work function of the surface yield of more than 7,6 eV can be attributed.

*Keywords:* adsorption, surface, work function, methenamine, surface ionization, mass spectrometry.

*Кнатъко Михаил Васильевич – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»*

*Лапушкин Михаил Николаевич – к.ф.-м.н., доцент по специальности, старший научный сотрудник ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»*

*Mikhail V. Knat'ko – Ph. D., Senior Researcher, Ioffe Institute*

*Mikhail N. Lapushkin – Ph. D., Docent, Senior Researcher, Ioffe Institute*

Поступила в редакцию/received: 12.08.2019; после рецензирования/reviced: 03.10.2019; принята/accepted 12.11.2019.