

УДК 537.58.543.51

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОДЕСОРБЦИИ И ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАКЦИИ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ МОРФИНА НА ПОВЕРХНОСТИ ОКИСЛЕННОГО ВОЛЬФРАМА

© 2023 г. Г. Т. Рахманов^{a, *}, Б. Е. Умирзаков^c, Д. Т. Усманов^b

^aНациональный университет Узбекистана им. М. Улугбека,
Ташкент, 100174 Узбекистан

^bТашкентский государственный технический университет,
Ташкент, 100095 Узбекистан

^cИнститут Ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А. Арифова АН РУз,
Ташкент, 100125 Узбекистан

*e-mail: rakhmanov.gt@mail.ru

Поступила в редакцию 15.08.2022 г.

После доработки 30.10.2022 г.

Принята к публикации 30.10.2022 г.

В одинаковых экспериментальных условиях нестационарными методами поверхностной ионизации — методом модуляции напряжения и методом модуляции потока — исследованы процессы адсорбции, гетерогенной реакции диссоциации на поверхности и термодесорбция молекул морфина $C_{17}H_{19}NO_3$ (с отношением массы к заряду m/z 285 а. е. м.) на поверхности окисленного вольфрама. Эксперименты были проведены на высоковакуумном масс-спектрометре с использованием “черной камеры”, все стенки которой охлаждаются жидким азотом. Определены кинетические характеристики процессов термодесорбции и гетерогенной реакции диссоциации молекул на поверхности: константа скорости термодесорбции в ионном и в нейтральном состояниях K^+ и K^0 , соответствующие энергии активации термодесорбции E^+ и E^0 , предэкспоненциальные множители C и D , а также константа скорости гетерогенной реакции диссоциации K^d и энергия активации гетерогенной реакции диссоциации на поверхности, экспоненциальные множители в уравнении непрерывности поверхностной концентрации для радикалов $C_9H_7N^+CH_3$ (с отношением массы к заряду m/z 144 а. е. м.) при адсорбции молекул морфина на поверхности окисленного вольфрама.

Ключевые слова: нестационарная поверхностная ионизация, метод модуляция потока, метод модуляция напряжения, морфин, адсорбция, радикалы, константы скорости и энергии активации термодесорбции.

DOI: 10.31857/S1028096023050151, **EDN:** KRJGEI

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы для развития таких областей, как нанотехнология и гетерогенный катализ, микроэлектроника, материаловедение и других, требуются детальные сведения о гетерогенных процессах на атомных и молекулярных уровнях. Особое развитие и усовершенствование получили исследования поверхностной ионизации в нестационарных условиях. Нестационарные процессы поверхностной ионизации используются для определения кинетических характеристик десорбирующихся частиц: среднее время жизни адсорбированных частиц по отношению их десорбции как в заряженном, так и в нейтральном состояниях; энергии активации десорбции; энтропийные множители в уравнениях десорб-

ции [1–3]. Система адсорбат–адсорбент, выведенная из состояния равновесия, через некоторое время приходит в новое состояние равновесия. Этот процесс изучают по изменению тока десорбирующихся частиц во времени, который, как известно, пропорционален концентрации ионизирующихся частиц на поверхности адсорбента. Изменение поверхностной концентрации $N(t)$ определяется уравнением непрерывности:

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

где ν — поток частиц, поступающих на поверхность; T — температура адсорбента; $K(T)$ — сумма констант скоростей частиц во время всех гетерогенных процессов, влияющих на поверхностную

концентрацию ионизируемых частиц. В случае поверхностной ионизации атомных потоков $K(T)$ определяется как сумма констант скоростей десорбирующихся атомов в заряженном $K^+ = C \exp(-E^+/kT)$ и нейтральном состояниях $K^0 = D \exp(-E^0/kT)$, где E^+ и E^0 – энергии активации десорбции, C и D – энтропийные множители. Для рассматриваемых органических молекул до сих пор не определены константы скоростей термодесорбции, энергии активации термодесорбции и характеристические времена гетерогенной реакции диссоциации на поверхности.

Однако молекулы морфина были хорошо изучены в стационарных условиях методом поверхностной ионизации [4–8]. Кроме этого, морфин был изучен методами масс-спектрометрии, такими как электронная ионизация, электроспрейная ионизация, химическая ионизация и др., в вакууме и в атмосферном воздухе [9–18].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Нестационарные условия создают резким изменением потока частиц v , поступающих на поверхность образца, (метод модуляции потока); изменением температуры T (метод модуляции температуры) и изменением электрического поля, то есть условий отбора ионов (метод модуляции напряжения) [2].

Исследование поверхностной ионизации многоатомных молекул и радикалов органических соединений (в том числе, существующих в организме человека) [3] и установление правил ионнообразования [1] привели к развитию и применению метода модуляции потока и метода модуляции напряжения для исследования многоатомных частиц. Было обнаружено, что для первичных молекул релаксация тока $I(t)$, как и в случае поверхностной ионизации атомов, экспоненциальная. Были определены не только константы скоростей термодесорбции исходных молекул в ионизированном $K_M^+ = C \exp(-E_M^+/kT)$ и нейтральном $K_M^0 = D \exp(-E_M^0/kT)$ состояниях, но также константы скоростей гетерогенной реакции диссоциации исходных молекул $K_M^d = G \exp(-E_M^d/kT)$ в небольшом интервале температур. Поэтому по зависимости $\ln I(t) = f(t)$ можно определить средние времена жизни молекул $\bar{\tau}$ на поверхности образца:

$$\bar{\tau} = \frac{1}{K_M} = \frac{1}{K_M^+ + K_M^0 + K_M^d}. \quad (2)$$

В случае поверхностной ионизации продуктов химической реакции первичных молекул на поверхности, поверхностная концентрация i -ых ча-

стиц $n_i(t)$ может быть получена из следующего уравнения:

$$\frac{dn_i(t)}{dt} + K_i(T)n_i(t) = v_i(t), \quad (3)$$

где $K_i(T) = K_i^+ + K_i^0 + \sum K_{im}^d$, а эффективной поток i -ых частиц на поверхности $v_i(T) = N(t) K_{Mi}^d$, где $N(t)$ – концентрация исходных молекул, а K_{Mi}^d – константа скорости реакции диссоциации исходной молекулы с образованием i -ой частицы. Решение уравнения (3), как в случае метода модуляции потока [19] и метода модуляции напряжения [20], показывает, что изменение $n_i(t)$ и, соответственно, ионного тока i -ых частиц $I_i(t)$ не следует экспоненциальному закону и зависит как от K_M , так и от K_i . Однако при применении метода модуляции напряжения можно выделить случаи, когда изменение тока ΔI_i и поверхностная концентрация i -ых частиц Δn_i может быть описана следующим экспоненциальной зависимостью:

$$\Delta I \sim \Delta n_i = \Delta n_{\max} \exp(-tK_i(T)). \quad (4)$$

Для этого необходимо, чтобы при изменении полярности электрического поля при применении метода модуляции напряжения не было увеличения поверхностной концентрации исходных молекул $N(t)$. Это возможно, если $K_M^+ \ll K_M^0 + K_M^d$, например, когда исходные молекулы не десорбируются в виде ионов из-за относительно высокого значения потенциала ионизации и превращения их на поверхности в другие частицы, ионизируемые путем поверхностной ионизации. Это часто встречаемый на практике поверхностной ионизации органических молекул случай, когда в виде ионов с большой эффективностью десорбируются продукты диссоциации молекул, а не десорбируются молекулярные ионы $(M-H)^+$ [1]. Поэтому кинетические характеристики термодесорбции некоторых многоатомных частиц, включая их радикалы – продукты реакции диссоциации исходных молекул, на поверхности окисленного вольфрама были определены экспериментально методом модуляции напряжения [2, 3, 19, 20].

В отличие от метода модуляции напряжения в методе модуляции потока для поверхностной ионизации продуктов реакция диссоциации исходных молекул не дает однозначных результатов. Решение уравнении (3) для этого случая было получено в [21]:

$$\Delta n_i = A \exp(-tK_M(T)) + B \exp(-tK_i(T)). \quad (5)$$

Таким образом, как и при ионизации атомных потоков, так и при диссоциативной поверхностной ионизации молекул в условиях метода модуляции потока нарастание и спад поверхностной концентрации, и, соответственно, ионного тока

должен быть симметричен. Отличие же заключается в том, что при ионизации молекулярных потоков, в общем случае спад ионного тока не является экспоненциальной функцией. Скорость спада ионного тока зависит от всех процессов, приводящих к убыли молекул и регистрируемых частиц. Однако если получаемые в опытах зависимости $I_i(t) \sim n_i(t)$, оказываются экспоненциальными, то это означает, что в выражениях (5) главенствующую роль играет один из входящих в них членов. Если $K_M \ll K_i$, то в этом случае $I_i(t) \sim n_i(t) \sim A \exp(-K_M(T)t)$ и по изменению тока i -ых радикалов во времени можно определить вероятности убыли количества образующихся частиц на поверхности в результате гетерогенной реакции диссоциации исходных молекул и среднее время жизни исходных молекул, из которых частицы образуются на поверхности эмиттера. Если $K_M \gg K_i$, тогда $I_i(t) \sim n_i(t) \sim B \exp(-tK_i(T))$ в этом случае ток i -ых частиц определяется кинетическими характеристиками их термодесорбции. Чтобы установить, определяются ли по зависимостям $\ln I_i(t) = -f(t)$ величины, относящиеся к радикалам (i) или молекулам (M), нужны дополнительные сведения. Эти сведения можно получить при изучении подобных систем, адсорбат–адсорбент при единичных экспериментальных условиях методами модуляции напряжения и модуляции потока. В методе модуляции напряжения всегда определяют кинетические характеристики термодесорбции продуктов гетерогенной реакции диссоциации исходных молекул. Если кинетические характеристики, полученные этими двумя методами, совпадают, т.е. когда $K_M \gg K_i$, полученные характеристики можно отнести к ионизации продуктов гетерогенной реакции диссоциации исходных молекул на поверхности. Если же полученные результаты обоими методами не совпадают, то величины полученные методом модуляции потока можно отнести к кинетическим характеристикам исходных молекул ($K_M > K_i$). Если в системе адсорбат–адсорбент молекулы не десорбируются как молекулярные ионы, но диссоциируются на поверхности адсорбента с образованием легкоионизируемых путем поверхностной ионизации радикалов, то можно из (5) выбрать $K_M(T) \cong K_{Mi}^d(t)$. Поэтому использование методов модуляции напряжения и модуляции потока в единичных экспериментальных условиях позволяет определить не только кинетические характеристики термодесорбции ионов радикалов – продуктов гетерогенной реакции диссоциации исходных молекул на поверхности, но также кинетические характеристики гетерогенной реакции диссоциации, константу скорости гетерогенной реакции диссоциации K_M^d , энергии активации E_M^d и энтропийный множитель G^* (верхний индекс означает, что реакции могут протекать по различным каналам).

Это было показано, в наших предыдущих работах, при рассмотрении диссоциативной поверхностной ионизации двухатомных молекул щелочно-галогидных солей [21]. В настоящей статье приведены результаты исследования диссоциативной поверхностной ионизации органических соединений (молекул морфина) для которой можно применить нестационарные методы – метод модуляции напряжения и метод модуляции потока, то есть рассмотрен случай когда $K_M^+ \cong 0$, $K_M \cong K_M^d$, $K_i^+ \geq K_i^0$, $K_i^+ \geq K_i^0 + \sum_m K_{im}^d$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использована высоковакуумная установка для масс-спектрометрии (“ τ -спектрометр”) [22]. Эмиттером (адсорбентом) служила вольфрамовая лента толщиной 10 мкм, длиной 40 мм и шириной 1 мм. После высокотемпературного отжига текстурированную вольфрамовую ленту окисляли в режиме, описанном в работе [21], и полученная окисленная вольфрамовая лента имела работу выхода $\phi_u^* \cong 6.5$ эВ и $\phi_s^* \cong 5.8$ эВ. Температуру эмиттера измеряли с помощью микропирометра ВИМП-015М. Потоки адсорбата получали путем испарения веществ из кнудсеновских ячеек, выполненных из кварцевого стекла.

В отличие от работ [19–23] эмиттер был помещен в “черную камеру”, все стенки которой охлаждали жидким азотом. Поэтому на эмиттер поступали только молекулы, вылетающие по прямой из отверстия кнудсеновской ячейки на центральную часть эмиттера. Остальные, в том числе рассеянные, молекулы попадали на стенки камеры и “замораживались”. Остаточное давление в приборе было $\sim 10^{-6}$ Па.

Методика модуляции напряжения у поверхности эмиттера была применена, как в [20–22], с регулированием времени запаривания ионов, со временем установления сигнала задержки не более 10^{-5} с. Были приняты специальные меры для предотвращения “отравления” эмиттера продуктами разложения исследуемых молекул [1]: использовали минимальные потоки исследуемых молекул на поверхность, была предусмотрена возможность подачи на поверхность эмиттера потока кислорода ($\sim 5 \times 10^{13}$ моль/см²с), осуществляли контроль путем сравнения сложных исследуемых молекул с результатами, полученными при адсорбции молекул с существенно меньшими числом атомов углерода, например, результаты адсорбции имипрамина и триметиламина с получением ионов радикала $\text{CH}_2=\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально определены кинетические характеристики термодесорбции радикалов

$C_9H_7N^+CH_3$ с отношением массы к заряду m/z 144 а. е. м. и гетерогенной реакции диссоциации молекул морфина при адсорбции молекул морфина на поверхности W_xO_y . Исследование морфина в качестве объекта исследований нестационарными процессами органических соединений связано с тем, что поверхностная ионизация молекул морфина была хорошо изучена в стационарных условиях [4–8]. Определена энергия активации термодесорбции в атмосфере воздуха [24]. Как известно, молекулы азотистых оснований в соответствии с установленными закономерностями поверхностной ионизации органических соединений [1] адсорбируются с помощью неподеленной пары электронов атома азота, образуя координационную связь с поверхностью. Оттягивание неподеленной пары электронов азота к эмиттеру приводит к образованию на атоме азота частичного положительного заряда. Последнее вызывает ослабление β -связей (C–N и C–C) относительного атома азота. Разрыв этих связей приводит к образованию на поверхности эмиттера радикалов $(M-H)_{алс}^+$ и $(M-R)_{алс}^+$, которые имеют невысокое значение потенциала ионизации (<6.5 эВ) [1] и легко отдают электрон эмиттеру. В результате образующиеся частицы десорбируются в виде валентно насыщенных устойчивых ионов с 4-х валентным положительно заряженным атомом азота. Плотность тока таких ионов, например, при адсорбции третичных алкиламинов и их производных на окисленном вольфраме,

составляет до ~ 5 А/Торр \cdot см². Поэтому выбранное в качестве объекта исследования вещество должно ионизироваться с высокой эффективностью с образованием ионов продуктов диссоциации исходных молекул. Опыты показали, что, действительно, главными по интенсивности являются линии ионов $(M-R)_{\beta}^+$, [1].

В масс-спектре морфина из-за наличия в молекуле второго гетероатома азота, в отличие от работы [25], где была исследована молекулы имипрамина, лидокаина и других лекарственных препаратов на поверхности окисленных металлов, кроме главной линии ионов $(M-R_1)_{\beta}^+$, соответствующей m/z 144 а. е. м., присутствовала интенсивная (до $\sim 30\%$ от интенсивности иона с m/z 144 а. е. м.) линия иона $(M-R_1)_{\beta}^+$ с m/z 146 а. е. м. и ионов $(M-R_2)_{\beta}^+$ с m/z 268 а. е. м. Кроме того, в масс-спектрах всех веществ присутствуют линии ионов $(M-H)_{\beta}^+$ с интенсивностью в несколько % от интенсивности линии $(M-R_1)_{\beta}^+$. Структурная формула иона, сигнал от которого соответствует с m/z 144 а. е. м., приведена в работе [4].

Масс-спектры, полученные при ионизации молекул морфина на поверхности окисленного вольфрама, и температурные зависимости тока ионов радикалов $C_9H_7N^+CH_3$ с m/z 144 а. е. м. приведены на рис. 1 и 2 [4–8]. Из диссоциативной поверхностной ионизации молекул морфина

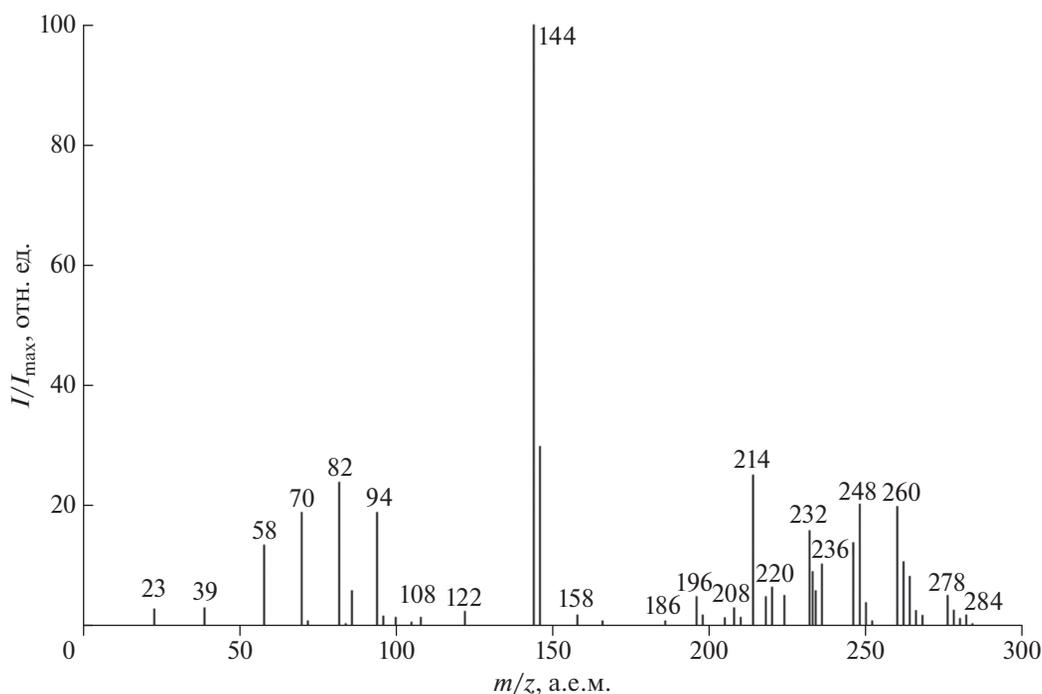


Рис. 1. Масс-спектр поверхностной ионизации морфина на окисленном вольфраме ($T_3 = 1000$ К) [6].

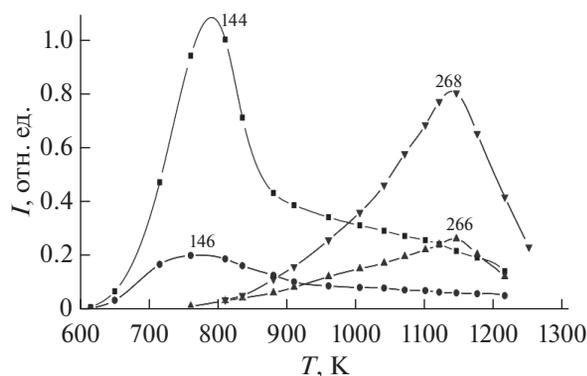


Рис. 2. Температурные зависимости тока ионов $C_9H_7N^+CH_3$ при адсорбции молекулы морфина [4]. Цифрами указаны значения m/z ; для наглядности интенсивность тока ионов с m/z 268 а. е. м. увеличена в 10 раз.

видно, что в основном десорбируются продукты гетерогенной реакции диссоциации, так как они имеют относительно низкий потенциал ионизации V . Ионизируются эти радикалы на поверхности окисленного W с коэффициентом ионизации β , близким к единице [1, 19–22]. Поэтому для этого радикала $K_i^+ \gg K_i^0 + K_i^{d*}$, и методом модуляции напряжения будет получен резкий пик ионного тока при увеличении поверхностной концентрации n_i ионизирующихся частиц. По полученным масс-спектрам видно, что молекулы морфина диссоциируют на поверхности окисленного вольфрама. После этого нами были проведены эксперименты по определению кинетических характеристик термодесорбции диссоциативной поверхностной ионизации молекул морфина методами модуляции напряжения и модуляции потока в единых условиях эксперимента.

Зависимости $\ln \Delta I_i = f(t)$ для различных температур эмиттера приведены на рис. 3. Из этих зависимостей были определены $K_i(t)$ и значения коэффициента поверхностной ионизации радикалов $C_9H_7N^+CH_3$ с m/z 144 а. е. м. $\beta^* = \Delta I_i / I_i$. Видно, что времена жизни ионов радикалов $C_9H_7N^+CH_3$ с m/z = 144 а. е. м., полученные методом модуляции потока, больше, чем полученные методом модуляции напряжения в 3–4 раза. Были построены зависимости Аррениуса $\lg [K_i(T)\beta^*(T)] = \lg K_i^+(T) = f\left(\frac{1}{T}\right)$, которые приведены на рис. 4

и 5. По этим зависимостям были определены E_i^+ и S . Из сравнения с работами [20–23] полученные методом модуляции потока результаты мы отнесли к характеристикам гетерогенной реакции диссоциации молекул морфина и определили энер-

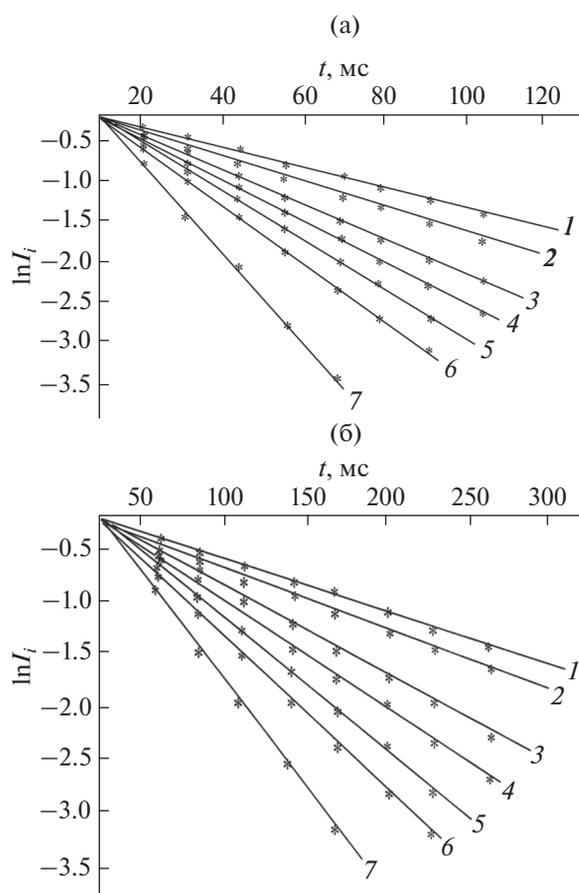


Рис. 3. Зависимости $\ln I_i(T) = f(t)$ при адсорбции молекул морфина, изученной методом модуляции напряжения (а) и методом модуляции потока (б).

гию активации гетерогенной реакции диссоциации E^d и энтропийный множитель G^* . Полученные результаты можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned}
 K_{144}^+ &= \frac{1}{\tau_{MMH}} = 10^{(12.4 \pm 1.0)} \times \\
 &\times \exp\left[-\frac{1.60 \text{ эВ}}{kT}\right], \quad \lg C = 12.4, \\
 K_{144}^0 &= 10^{(13.2 \pm 1.0)} \times \\
 &\times \exp\left[-\frac{1.91 \text{ эВ}}{kT}\right], \quad \lg D = 13.2, \\
 K^d &= \frac{1}{\tau^d} = 10^{(10.8 \pm 1.0)} \times \\
 &\times \exp\left[-\frac{1.35 \text{ эВ}}{kT}\right], \quad \lg G = 10.8, \quad \beta = 0.72.
 \end{aligned}$$

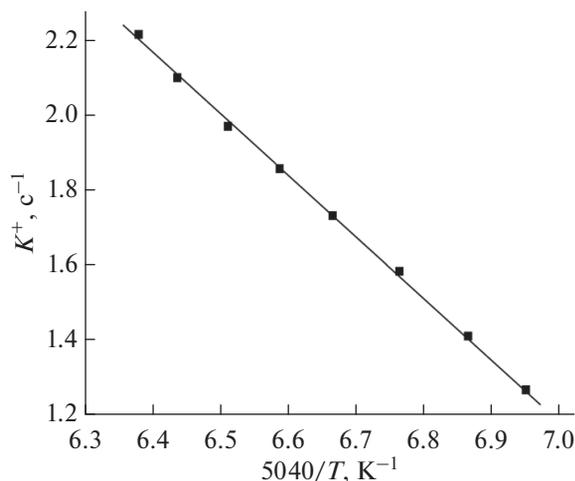


Рис. 4. Зависимость $\lg[K(T)\beta(T)] = K^+ = f\left(\frac{5040}{T}\right)$ при ионизации молекул морфина для радикалов $C_9H_7N^+CH_3$ (с m/z 144 а. е. м.), полученная в условиях метода модуляции напряжения.

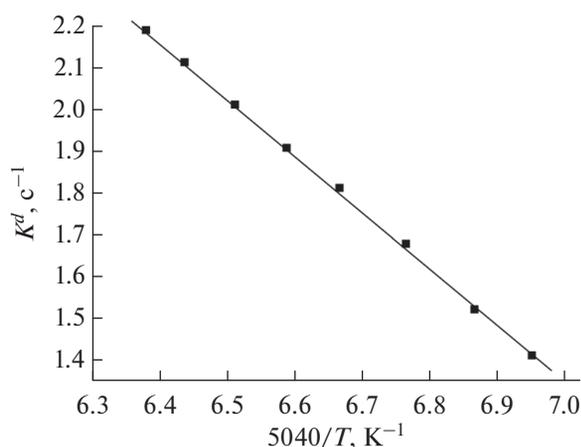


Рис. 5. Зависимость $\lg[K(T)\beta(T)] = K^d = f\left(\frac{5040}{T}\right)$ при ионизации молекул морфина для радикалов $C_9H_7N^+CH_3$ (с m/z 144 а. е. м.), полученная в условиях метода модуляции потока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение адсорбции и диссоциативной поверхностной ионизации многоатомных молекул азотистых оснований на поверхности окисленного вольфрама методами модуляции напряжения и модуляции потока позволяет определить не только константу скорости термодесорбции ионов K^+ и энергию активации десорбции в виде ионов продуктов диссоциации исходных молекулы E^+ , но также позволяет определить характеристическое время гетерогенной реакции диссоциации τ^d

(или K^d) и энергию активации гетерогенной реакции диссоциации исходных молекул на ионизирующихся частиц. В настоящей работе впервые определены константы скоростей K^0 и энергии активации термодесорбции E^0 нейтральных частиц для радикалов $C_9H_7N^+CH_3$ с $m/z = 144$ а. е. м. при адсорбции молекул морфина. Показано, что методом модуляции напряжения всегда определяется кинетические характеристики термодесорбции частиц в виде ионов или нейтральных частиц. Использование полученных данных вместе с определенными энергиями активации сублимации и термодесорбции органических соединений в атмосфере воздуха позволяют глубже понимать процессы адсорбции, десорбции и ионообразования на поверхности путем поверхностной ионизации в целом.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают свою глубокую благодарность А. Раджабову за помощь в проведении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rasulev U.Kh., Zandberg E.Ya.* // Progress Surf. Sci. 1988. V. 28. № 3. P. 181.
2. *Назаров Э.Г., Расулев У.Х.* Нестационарные процессы поверхностной ионизации. Ташкент: ФАН, 1991. 204 с.
3. *Зандберг Э.Я., Расулев У.Х., Шустров Б.Н.* // Докл. АН СССР. 1967. Т. 172. С. 885.
4. *Usmanov D.T., Khasanov U., Rasulev U.Kh.* // Chem. Nat. Compnd. 2003. V. 39. № 5. P. 489.
5. *Usmanov D.T., Khasanov U.* // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2011. V. 5. Iss. 3. P. 503.
6. *Usmanov D.T., Khasanov U., Pansirev A., J. Van Bocxlaer.* // J. Pharm. Biomed. Analysis. 2010. V. 53. Iss. 4. P. 1058.
7. *Usmanov D.T., Khasanov U., Akhunov Sh. Dj., Rotshhteyn V.M., Kasimov B.Sh.* // Eur. J. Mass Spectrometry. 2020. V. 26. № 2. P. 153.
8. *Akhunov Sh.D., Kasimov B.Sh., Ashurov Kh.B., Usmanov D.T.* // J. Analyt. Chem. 2021. V. 76. P. 1499.
9. *Wheeler D.M.S., Kinstle T.H., Rinehart K.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. № 17. P. 4494.
10. *Raith K., Neubert R., Poeaknapo C., Boettcher C., Zenk M., Schmidt J.* // J. Am. Soc. Mass Spectr. 2003. V. 14. Iss. 11. P. 1262.
11. *Zitrin S., Yinon J.* // Analyt. Lett. 1977. V. 10. Iss. 3. P. 235.
12. *Zhang X., Chen M., Cao G. et al.* // J. Anal. Meth. Chem. 2013. V. 2. P. 151934.
13. *Phillips W.H. Jr., Ota K., Wade N.A.* // J. Anal. Toxicol. 1989. V. 13. P. 268.
14. *Pervukhin V.V., Sheven D.G.* // J. Anal. Chem. 2016. V. 71. № 9. P. 878.
15. *Schwerner T., Rossler T., Ahrens B. et al.* // Forensic Chem. 2017. V. 4. P. 9.

16. *Al-Salman H.N.K.* // Eur. J. Sci. Res. 2017. V. 147. № 4. P. 403.
17. *Sanchez P.L., Pereboom-de Fauw D.P.K.H., Mulder P.P.J., Spanjer M., de Stoppelaar J., Mol H.G.J., de Nijs M.* // Food Chem. 2018. V. 242. P. 443.
18. *Kong L., Walz A.J.* // Forensic Toxicol. 2020. V. 38. P. 352.
19. *Зандберг Э.Я., Ионов Н.И., Расулев У.Х., Халиков Ш.М.* // ЖТФ. 1978. Т. 48. № 1. С. 133.
20. *Зандберг Э.Я., Расулев У. Х., Назаров Э.Г.* // ЖТФ. 1980. Т. 50. № 8. С. 1752.
21. *Назаров Э.Г., Расулев У.Х., Рахманов Г.Т.* // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. № 6. С. 354.
22. *Рахманов Г.Т., Саидумаров И.М., Худоева Х.К.* // Поверхность Рентген., синхротр. и нейтрон. ис- след. 2009. № 8. С. 103.
23. *Зандберг Э.Я., Расулев У.Х., Назаров Э.Г.* // ЖТФ. 1981. Т. 51. № 1. С. 123.
24. *Хасанов У., Исхакова С.С., Раджабов А.Ш., Рахма- нов Г.Т.* // Uzbek J. Phys. 2016. V. 18. № 1. P. 45.
25. *Fujii T., Kurihara J., Aromoto H., Mitsusuka Y.* // J. Anal. Chem. 1994. V. 66. P. 1884.

Determination of the Kinetic Characteristics of Thermal Desorption and Heterogeneous Reaction of Dissociation of Morphine Molecules on the Surface of Oxidized Tungsten

G. T. Rakhmanov^{1, *}, B. E. Umirzakov², D. T. Usmanov^{3, **}

¹National University of Uzbekistan, Tashkent, 100174 Uzbekistan

²Tashkent State Technical University, Tashkent, 100095 Uzbekistan

³Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Uzbekistan Academy of Sciences, Tashkent, 100125 Uzbekistan

*e-mail: rakhmanov.gt@mail.ru

**e-mail: usmanov@iplt.uz

Under the same experimental conditions the processes of adsorption, heterogeneous reaction of dissociation on the surface and thermal desorption of $C_{17}H_{19}NO_3$ morphine molecules with m/z 285 Da on the surface of oxidized tungsten was studied by the non-stationary such as voltage modulation and flux modulation methods. The experiments were carried out on a high-vacuum mass-spectrometer, in which a "black chamber" was used, all walls of which are cooled with liquid nitrogen. The kinetic characteristics of the processes of thermal desorption and the heterogeneous reaction of dissociation of molecules on the surface such as the rate constant of thermal desorption in the ionic and neutral states K^+ and K^0 , the corresponding activation energies of thermal desorption E^+ and E^0 , the pre-exponential factors C and D , as well as the rate constant of the heterogeneous dissociation reaction K^d and the activation energy of the heterogeneous reaction dissociations on the surface, exponential factors in the equation of continuity of the surface concentration for $C_9H_7N^+CH_3$ radicals with m/z 144 during the adsorption of morphine molecules on the surface of oxidized tungsten were determined.

Keywords: nonstationary surface ionization, flux modulation method, voltage modulation method, morphine, adsorption, radicals, rate constants and activation energies of thermal desorption.