

УДК 539.211

ПОРІВНЯННЯ ЛАЗЕРНОЇ ДЕСОРБЦІЇ/ІОНІЗАЦІЇ БАРВНИКІВ АКРИДИНОВОГО ОРАНЖЕВОГО ТА МЕТИЛЕНОВОГО БЛАКИТНОГО З ПОВЕРХНІ ТЕРМОРОЗШИРЕНОГО ГРАФІТУ

В.О. Габович *, В.О. Покровський

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна*

В мас-спектрометричному експерименті з використанням лазерної десорбції/іонізації визначені особливості іоноутворення барвників акридинового оранжевого та метиленового блакитного на поверхні зразків терморозширеного графіту, використаних як підкладки. Встановлено, що мас-спектри містять, поряд з молекулярним іоном M^+ , псевдомолекулярні іони складу $(M+H)^+$, $(M+2H)^+$, $(M+3H)^+$. Такі іони наявні в мас-спектрах за всіх умов експерименту, а їх відносна інтенсивність залежить від особливостей приготування зразків терморозширеного графіту, від потужності й тривалості десорбуючого лазерного імпульсу і від часу перебування десорбованих молекул та іонів в джерелі мас-спектрометра, де можуть відбуватись іон-молекулярні реакції. Наведено і обговорено розподіл інтенсивності псевдомолекулярних іонів досліджених барвників. Запропоновані пояснення походження атомів водню, які беруть участь в утворенні псевдомолекулярних іонів барвників.

ВСТУП

Лазерне опромінення поверхні графіту привело до визначних відкриттів, зокрема, саме цим методом були вперше одержані молекули фулерену, що двадцять років поспіль слугували найпопулярнішим об'єктом досліджень у багатьох галузях фізики та хімії [1]. Існують також інші вуглецеві об'єкти з пониженою розмірністю, які можна вважати похідними графіту, наприклад, нанотрубки та графен [2], зразки якого найчастіше отримують, використовуючи механічне відокремлення тонких шарів графіту [3]. Графену та його похідним притаманні специфічні механічні, термодинамічні та оптичні властивості, обумовлені їхньою низькою розмірністю та особливостями електронного спектра, завдяки яким, власне, вуглецеві наноструктури і виявились перспективними матеріалами для використання в нанотехнологіях. Це підтверджується даними, наведеними в роботі [4], в якій зазначено, що кількість досліджень вуглецевих наноструктур, судячи з чисельності відповідних публікацій та темпів їх зростання, далеко випереджають обсяг досліджень інших нанооб'єктів, котрі застосовуються в сучасних

нанотехнологіях. Це стосується, зокрема, матеріалів, які складаються з декількох пласких вуглецевих шарів, як, наприклад, двошаровий графен [3]. Останній виявляє специфічні властивості, котрі кардинально відрізняють його як від об'ємного графіту, так і від одношарового графену з його діраківським електронним спектром. Очікується, що вивчення зразків багатошарових графенів, в тому числі терморозширеного графіту (ТРГ) з його лускоподібною структурою, може виявитися цікавим з точки зору дослідження їхніх електронних та фізико-хімічних властивостей, а також плідним для практичних застосувань.

Щодо взаємодії лазерного опромінення з поверхнею, наслідком якого є іоноутворення адсорбованих молекул, нами раніше були виконані експерименти з десорбції/іонізації барвника метиленового блакитного (МБ) з підкладок різної природи методом лазерної десорбції/іонізації (ЛДІ) мас-спектрометрії [5]. Результати досліджень виявили суттєві відмінності іоноутворення МБ для різних поверхонь. Серед них ТРГ виявив багато цікавих та вартих подальшого вивчення особливостей. По-перше, молекулярний іон

* контактний автор v.gabovich@gmail.com

барвника не руйнувався під дією лазерного опромінення. По-друге, спостерігалось приєднання одного, двох чи трьох атомів водню і навіть молекули води до молекулярного катіона (раніше приєднання трьох атомів водню не спостерігалось). Проведені квантовохімічні розрахунки підтвердили можливість існування і дозволили описати структуру спостережених іонів [6]. Тому ми вважали цікавим перевірити механізм приєднання атомів водню до іншої молекули барвника, яка близька до МБ за будовою.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

В даному дослідженні, як і в роботах [6, 7], були використані зразки ТРГ «Термографен», ТУ У 26.8–30969031-002-2002, вміст вуглецю 99.5 %, товщина фольги 0.5 мм.

Для мас-спектрометричного експерименту з ТРГ виготовляли платівки розміром 1×3 см, на які наносили розчин барвника в етанолі 10⁻³ М/л. Низька концентрація барвника в розчині мала забезпечити, на нашу думку, мономолекулярну адсорбцію на поверхні ТРГ. Зразки витримували протягом півгодини при кімнатній температурі, після чого їх фіксували в іонному джерелі вакуумної камери мас-спектрометра, в якій створювався тиск 5.4×10⁻⁷ Па, а потім використовували як іонізаційну підкладку, піддаючи дії імпульсного лазерного опромінення.

Експерименти проводили на мас-спектрометрі Autoflex II фірми Bruker Daltonics (Germany), обладнаному азотним лазером (λ = 337 нм). Іонізація зразків відбувалась при опроміненні імпульсами тривалістю 3 нс з частотою 20 Гц. Прискорююча напруга становила 20 кВ. Для підвищення роздільної здатності спектрометра використовувався режим рефлектрона з реєстрацією позитивно заряджених іонів та накопиченням не менше 50 окремих спектрів. Застосовувалися різні режими роботи лазера, від 40 до 100 відсотків його максимальної інтенсивності. Це дозволяло варіювати температуру на поверхні іонізуючої підкладки, спостерігати зміни, які відбуваються в мас-спектрах, і, відповідно, висувати мотивовані припущення щодо механізму іоноутворення.

Іони та молекули, які внаслідок опромінення десорбувалися з поверхні зразка, мали можливість протягом деякого часу (час затримки екстракції іонів з іонного

джерела, від 20 нс до 2 мкс) перебувати в іонній хмарі над поверхнею підкладки, беручи участь в іон-молекулярних реакціях, а потім під дією електричного імпульсу потрапляли у часопроботний аналізатор мас-спектрометра. Час затримки екстракції іонів змінювався від 10 до 2000 нс для акридинового оранжевого (АО) та від 20 до 150 нс для МБ для контролю перебігу іон-молекулярних реакцій у вакуумі над поверхнею підкладки.

Типове зображення поверхні фольги ТРГ, отримане методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), та структурні формули досліджених барвників наведені на рис. 1.

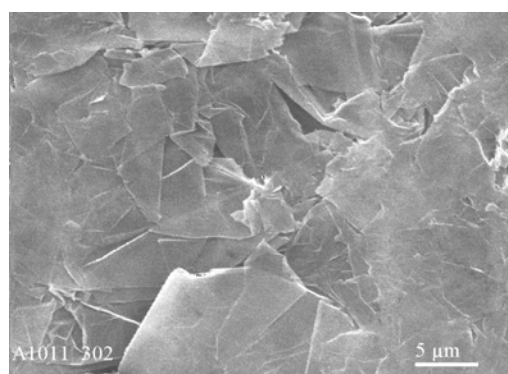
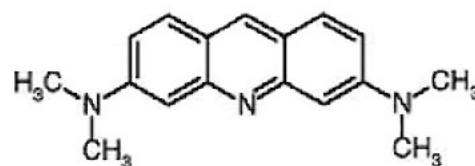
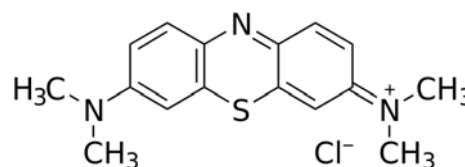


Рис. 1. СЕМ зображення поверхні фольги ТРГ «Термографен». Питома поверхня $S_{sp} = 75\text{ м}^2/\text{г}$ [7]

Нижче наведені структурні формули акридинового оранжевого та метиленового блакитного:



акридиновий оранжевий (265 Да)



метиленовий блакитний
молекулярна маса катіона (284 Да)

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 2 і 3 наведені мас-спектри АО, одержані при різних умовах експерименту із застосуванням ТРГ як іонізаційної підкладки.

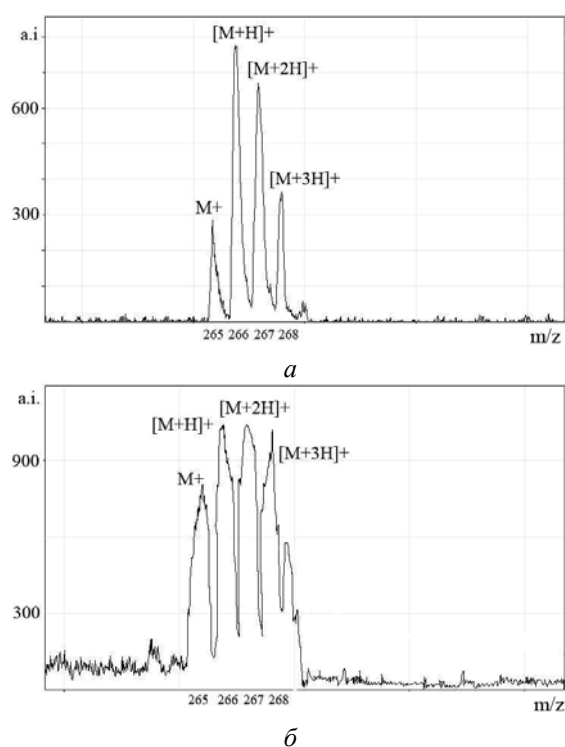


Рис. 2. ЛДІ мас-спектри АО з поверхні ТРГ для потужності лазера 60 % та часу затримки 20 (а) та 500 нс (б)

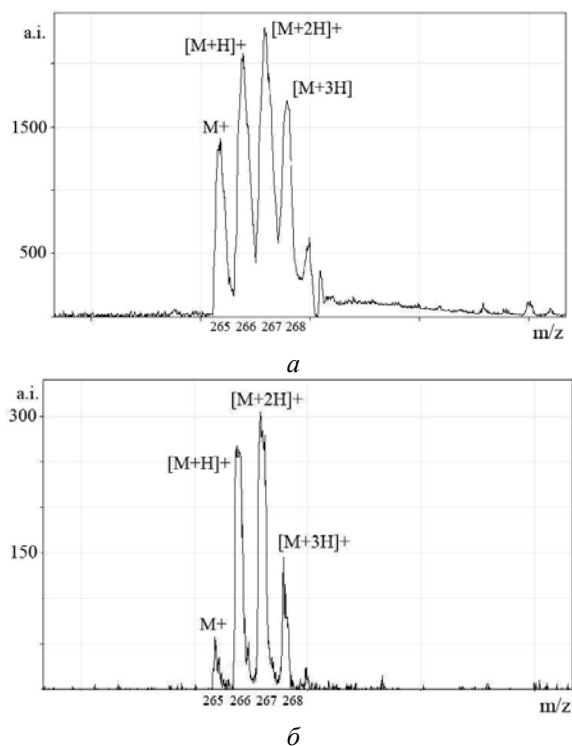


Рис. 3. ЛДІ мас-спектри АО з поверхні ТРГ для потужності лазера 30 % та часу затримки 10 (а) та 2000 нс (б)

Таблиця 1. Інтенсивність компонент мас-спектрів, наведених на рис. 2 і 3, у відсотках до сумарної інтенсивності молекулярного та псевдомолекулярних іонів

Формула катіона	2 а	2 б	3 а	3 б
(M) ⁺	13	19	21	7
(M+H) ⁺	38	28	27	39
(M+2H) ⁺	32	27	30	37
(M+3H) ⁺	17	26	22	14

З даних, наведених в таблиці, випливає, що при підвищенні потужності лазерного опромінення не спостерігаються такі зміни відносної інтенсивності молекулярних та псевдомолекулярних іонів, які виходили б за межі експериментальної похибки.

Зміна часу екстракції десорбованих іонів з іонного джерела мас-спектрометра також суттєво не впливає на розподіл відносної інтенсивності компонент ЛДІ мас-спектра АО в усіх випадках спостерігається значний вклад іонів (M+1)⁺, (M+2)⁺, (M+3)⁺. Це свідчить про те, що утворення цих іонів відбувається безпосередньо в адсорбційному шарі іонізаційної підкладки під дією лазерного імпульсу, а не є наслідком іон-молекулярних реакцій, що відбулися в зразку до початку опромінення.

Слід звернути увагу на той факт, що форма і ширина зареєстрованих мас-спектрометричних ліній змінюється для різних експериментів і не корелює ані з енергією лазерного імпульсу, ані з часом затримки іонів в джерелі. Цей факт, який відтворювався також для інших досліджуваних молекул при іонізації з ТРГ, може бути пояснений неоднорідністю використаної ТРГ підкладки.

ЛДІ мас-спектри МБ, одержані із застосуванням ТРГ при різних умовах експерименту, наведені на рис. 4 і узагальнені в таблиці 2.

Порівняння відносної інтенсивності компонент мас-спектрів, наведених у таблиці 2, дозволяє визначити певні тенденції: в результаті підвищення інтенсивності лазерного опромінення відбувається зменшення відносної інтенсивності виходу іонів M⁺ та (M+3H)⁺ і збільшення її для іонів (M+H)⁺ та (M+2H)⁺; зміна часу екстракції (час перебування в іонному джерелі, де можуть відбуватися іон-молекулярні реакції (таблиця 2, в, з), як і в

попередньому випадку, не впливає суттєво на зміну інтенсивності компонент $(M+H)^+$ та $(M+2H)^+$. Таким чином, як і в випадку МБ, для

АО також спостерігалось приєднання одного, двох та трьох атомів водню.

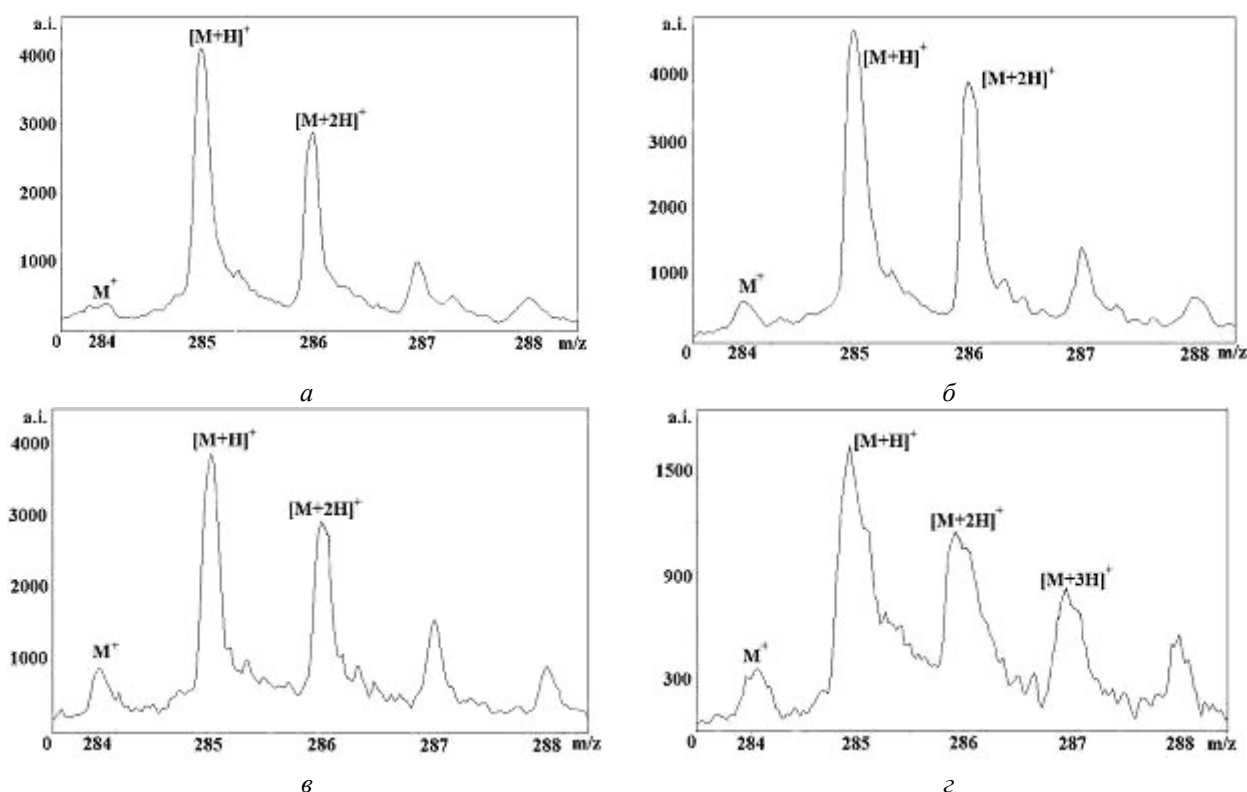


Рис. 4. ЛДІ мас-спектри МБ з поверхні ТРГ [6]: інтенсивність лазера (а) 60 %, (б) 100 % від максимальної потужності лазера, при часі затримки екстракції 20 нс; інтенсивність лазера 40 %, час екстракції 20 (в) та 150 нс (з)

Таблиця 2. Інтенсивність компонент мас-спектрів, наведених на рис. 4, у відсотках до сумарної інтенсивності молекулярного та псевдомолекулярних іонів

Формула катіона	а	б	в	з
$(M)^+$	5	6	10	9
$(M+H)^+$	50	44	42	41
$(M+2H)^+$	34	36	31	29
$(M+3H)^+$	11	14	17	21

ВИСНОВКИ

Проведені дослідження підтвердили той факт, що поверхня ТРГ є донором атомів водню для адсорбованих молекул барвників за умови опромінення УФ-лазерними імпульсами. Структура поверхні ТРГ ефективно сприяє утворенню псевдомолекулярних іонів з приєднаними атомами водню, які безпосередньо спостерігаються в ході ЛДІ-МС експерименту.

Оскільки утворення досліджених псевдомолекулярних іонів потребує декількох атомів водню на кожний такий іон, виникає питання, звідки ці атоми походять? Відповідь була одержана нами раніше, коли для зразків ТРГ, використаних в даному дослідженні, було встановлено, що лазерна десорбція/іонізація молекул на їх поверхні відбувається при наявності достатньої кількості молекул води. Цей факт був перевірений методом термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричною реєстрацією легких компонент [7], в результаті чого була доведена можливість термічної десорбції та реадсорбції молекул води в міжшарових порожнинах ТРГ, а також можливість участі молекул води в лазерно-стимульованій іонізації адсорбованих молекул з великою молекулярною масою. Зокрема, приєднання молекул води до молекулярних іонів неодноразово спостерігалось в наших експериментах. Тому ми вважаємо, що саме молекули води, наявні в міжшарових

порожнинах ТРГ, є джерелом атомів водню при ЛДІ. Ми не виключаємо також участі гідроксильних груп в процесах протонування при десорбційній іонізації під дією лазерного опромінення, але вважаємо малоімовірною взаємодію адсорбованої молекули барвника з декількома гідроксильними групами.

Вкажемо також на інші два аспекти, важливі для інтерпретації отриманих результатів, які втім лишаються остаточно не з'ясованими.

По-перше, попри очевидну різницю в хімічній структурі досліджених барвників, з їхніх ЛДІ мас-спектрів видно, що вони мають схожий склад компонентів та залежність інтенсивності їх виходу від параметрів експерименту. Це наводить на думку, що механізми лазерно-стимульованої іонізації двох досліджених молекул барвників відбуваються за однаковими схемами, хоча це припущення потребує ретельної перевірки незалежними методами.

По-друге, хоча залежність інтенсивності виходу компонент мас-спектрів від параметрів експерименту не дає змоги безпосередньо визначити характерні особливості та деталі механізму лазерної іонізації барвників, є ознаки того, що процеси іоноутворення відбуваються в адсорбційному шарі іонізаційної підкладки під дією лазерного імпульсу. Внаслідок цього підвищення потужності останнього і, відповідно, локальної температури поверхні приводить до відносного збільшення внеску компонент $(M+H)^+$, $(M+2H)^+$.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Flynn G.W.* Perspective: The dawning of the age of graphene // *J. Chem. Phys.* – 2011. – V. 135, N 5. – ID 050901.
2. *Geim A.K., Kim P.* Carbon Wonderland // *Sci Am.* – 2008. – V. 298, N 4. – P. 90–97.
3. *Kotov V. N., Uchoa B., Pereira V.M. et al.* Electron-electron interactions in graphene: current status and perspectives // *Rev. Mod. Phys.* – 2012. V. 84, N 3. – P. 1067–1125.
4. *Paton B.E., Moskalenko V.F., Chekman I.S., Movchan B.O.* Nanoscience and nanotechnology: technical, medical and social aspects // *Reports NAS Ukraine.* – 2009. – N 6. – P.18–26.
5. *Габович В.О., Покровський В.О.* Іоноутворення метиленового блакитного на

різних поверхнях // *Сб. Поверхность.* – 2011. – Т. 3, № 18. – С. 191–195.

6. *Габович В.О., Покровський В.О., Дем'яненко Є.М., Гребенюк А.Г.* Експериментальне та теоретичне дослідження лазерної десорбції/іонізації метиленового блакитного з поверхні терморозширеного графіту // *Укр. фіз. журнал.* – 2012. – Т. 57, № 7. – С. 775–782.
7. *Снегирь С.В., Приходько Г.П., Семенцов Ю.И. и др.* Лазерная десорбция/ионизация с поверхности терморасширенного графита // *Сб. Химия, физика и технология поверхности.* – 2007. – Вып. 13. – С. 201–216.

Надійшла 30.10.2012, прийнята 25.02.2013

Сравнение лазерной десорбции/ионизации красителей акридинового оранжевого и метиленового голубого с поверхности терморасширенного графита

В.А. Габович, В.А. Покровский

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, v.gabovich@gmail.com*

В масс-спектрометрическом эксперименте с применением лазерной десорбции/ионизации определены особенности ионообразования красителя акридинового оранжевого на поверхности образцов терморасширенного графита, использованных в качестве ионизационных подложек. Установлено, что масс-спектры содержали, наряду с молекулярным ионом M^+ , псевдомолекулярные ионы состава $(M+H)^+$, $(M+2H)^+$ $(M+3H)^+$. Такие ионы присутствовали в масс-спектрах при всех условиях эксперимента, а их относительная интенсивность зависела от особенностей приготовления образцов терморасширенного графита, от мощности и длительности десорбирующего лазерного импульса и от времени пребывания десорбируемых молекул и ионов в источнике масс-спектрометра, где могут происходить ион-молекулярные реакции. Приведено и обсуждено распределение моноизотопных интенсивностей псевдомолекулярных ионов исследованных красителей. Предложено объяснение происхождения атомов водорода, участвующих в ионообразовании красителей.

The comparison of laser desorption/ionization of acridine orange and methylene blue dyes on the surface of thermally exfoliated graphite

V.O. Gabovich, V.O. Pokrovskiy

*Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, v.gabovich@gmail.com*

Peculiarities have been investigated of acridine orange and methylene blue dyes ion formation in mass-spectrometric experiments using laser desorption/ionization from the surface of thermally exfoliated graphite samples used as ionization supports. It has been shown that mass-spectra contain, in addition to molecular ion M^+ , pseudo-molecular ions $(M+H)^+$, $(M+2H)^+$ $(M+3H)^+$. Up-mentioned ions were present in mass spectra under all conditions of mass spectrometric experiment; their relative intensities depended upon details of thermally exfoliated graphite sample preparation, upon power and duration of laser pulse, and upon lifetime of desorbed molecules and ions in the source of mass spectrometer where ion molecular reactions may take place. The distribution of monoisotopic intensities for dyes under investigation has been presented and discussed. Possible explanation is proposed for the source of hydrogen atoms participating in ion formation of dyes.