

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 544.361 + 537.563.7

ПОВЕРХНОСТНАЯ ИОНИЗАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА, СЕРЫ, ФОСФОРА И МЫШЬЯКА

С.А. Солнцев, аспирант, К.О. Нагорнов, аспирант, В.И. Капустин, профессор

Московский институт радиотехники, электроники и автоматики

(Технический университет)

e-mail: regular@list.ru

Разработана экспериментальная установка и методика определения основных параметров поверхностной ионизации органических соединений. Для ряда органических веществ на основе азота, серы, фосфора, мышьяка определены механизм и основные параметры поверхностной ионизации.

A research facility and a technique for measuring the basic parameters of surface ionization of organic compounds were developed. For a series of organic compounds of nitrogen, sulfur, phosphorus, and arsenic the key parameters of surface ionization were determined.

Ключевые слова: поверхностная ионизация, сплав молибдена, соединения азота, соединения серы, соединения фосфора, соединения мышьяка.

Key words: surface ionization, molybdenum alloy, nitrogen compounds, sulfur compounds, phosphorus compounds, arsenic compounds.

Введение

Детектирование малых и сверхмалых количеств органических соединений на основе азота, серы, фосфора и мышьяка является важной задачей в области биофизики, физической и аналитической химии, экологического мониторинга окружающей среды. Для решения данной задачи применяют методы масс-спектрометрии, газовой и жидкостной хроматографии, ИК-спектроскопии, кулонометрии, ионометрии [1 – 2]. В хроматографии в качестве регистрирующих устройств применяют пламенно-ионизационные, аргоновые, электронно-захватные, хемилюминесцентные детекторы [3]. В последние годы большое развитие получили дрейф-спектрометрические методы идентификации органических соединений, в которых для ионизации органических соединений используют радиоизотопные источники, коронный разряд, лазерное излучение [4]. Дрейф-спектрометры характеризуются быстротой проведения единичного анализа, в качестве газа-носителя допускают применение воздуха атмосферного давления. Сравнительно недавно был сформулирован новый подход к дрейф-спектрометрии [5], в котором для селективной ионизации органических соединений азота использованы термоэммитеры ионов на основе микролегированных сплавов молибдена. Такие же термоэммитеры могут быть использованы в качестве детекторов и в методах хроматографии.

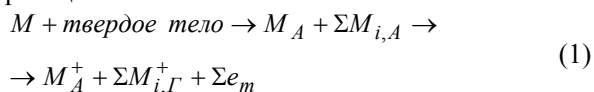
Целью данной работы является исследование поверхностной ионизации органических соединений азота, серы, фосфора и мышьяка и определение основных параметров поверхностной ионизации данных типов органических соединений – энергии активации поверхностной ионизации и эффективности поверхностной ионизации.

Физико-химические модели поверхностной ионизации

Модель, основанная на уравнениях Саха-Ленгмюра

Явление поверхностной ионизации атомов и

молекул часто рассматривают в рамках равновесного термодинамического подхода с использованием уравнений Саха-Ленгмюра [6–9]. При поверхностной ионизации органических соединений получаемые экспериментальные данные не всегда описываются уравнениями Саха-Ленгмюра, поэтому вводят поправочные множители [10–11] – коэффициенты трансформации ионов на поверхности ионизатора. При этом процесс образования ионов органических молекул представляют в виде квазихимических реакций:



где M , M_A – соответственно, исходная и адсорбированная на поверхности твердого тела органическая молекула, $M_{i,A}$ – фрагмент i -го типа исходной молекулы, e_m – электрон твердого тела, M_A^+ , $M_{i,\Gamma}^+$ – ион исходной молекулы и ион i -го типа, покидающие поверхность твердого тела.

Тогда величина тока ионов составит [7–8]:

$$I_i(T) = e\nu S \cdot \gamma_i(T, E) \cdot \beta_i(T, E), \quad (2)$$

где T – температура, E – величина напряженности электрического поля у поверхности твердого тела, $I_i(T)$ – величина тока ионов i -го типа с поверхности твердого тела, e – заряд электрона, ν – поток органических молекул на единицу площади поверхности твердого тела, S – площадь поверхности твердого тела, $\gamma_i(T, E)$ – коэффициент трансформации потока органических молекул в частицы i -го типа, $\beta_i(T, E)$ – коэффициент поверхностной ионизации частиц i -го типа, имеющий вид [12–14]:

$$\beta_i(T) = \frac{1}{1 + \frac{1}{A_i(T)} \exp \left(\frac{V_i - \phi - (eE)^{1/2}}{kT} \right)} \quad (3)$$

где V_i – адиабатический потенциал ионизации частиц i -го типа, $A_i(T)$ – отношение статистических сумм ионного и нейтрального сос-

тояния частиц i -го типа, φ – величина работы выхода твердого тела.

Для применимости уравнений Саха-Ленгмюра при рассмотрении поверхностной ионизации необходимо выполнение следующих условий:

1. Температура твердого тела достаточна для обеспечения обратимости реакции (1), то есть плотность тока термоэмиссии из твердого тела должна быть соизмерима с плотностью потока первичных атомов или молекул на поверхность твердого тела.

2. Время релаксации заряда в твердом теле мало по сравнению с временем прохождения атомами или молекулами приповерхностной области ионизации, то есть электропроводность твердого тела не должны быть слишком малой, а концентрация электронных ловушек на поверхности твердого тела не должна быть слишком большой.

3. При фрагментации первичных молекул на поверхности твердого тела процесс ионизации каждого фрагмента должен рассматриваться по отдельности.

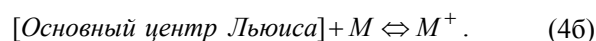
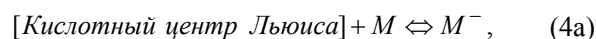
Данные условия выполняются при ионизации атомов щелочных, щелочноземельных, редкоземельных металлов, простых неорганических соединений (соли, оксиды металлов) на нагретой поверхности чистых металлов при высоких температурах в вакууме. Однако имеющиеся в литературе экспериментальные результаты по поверхностной ионизации органических молекул в условиях воздуха атмосферного давления [7–8] не могут быть интерпретированы в рамках уравнения (3). Это означает, что процесс образования ионов органических молекул должен рассматриваться в рамках других физических моделей.

Модель, основанная на представлениях о центрах Льюиса и Бренстеда

На рис. 1 приведена схема кислотно-основных центров Льюиса и Бренстеда [14], которые могут существовать на поверхности оксида молибдена в условиях воздуха.

Особенностью кислотных и основных центров Льюиса является возможность их участия в реакциях на поверхности оксида с обменом электронами с локализованных поверхностных состояний. Особенностью кислотных и основных центров Бренстеда является возможность их участия в реакциях на поверхности оксида с обменом протонами и гидроксил-ионами.

Основываясь на представлениях о центрах Льюиса и Бренстеда, реакции ионизации на поверхности оксида с участием центров Льюиса можно схематично представить в виде:



а реакции ионизации на поверхности оксида в условиях воздуха, содержащего молекулы воды,

можно представить в виде:

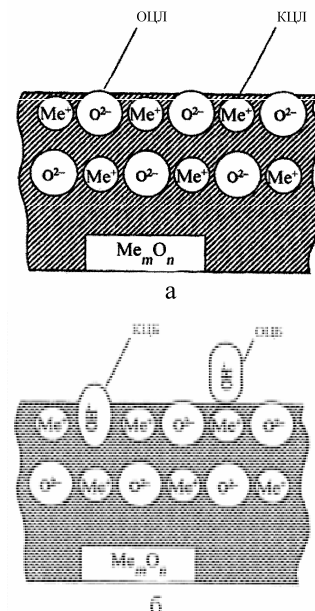
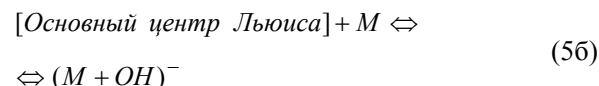
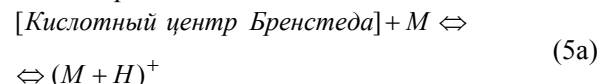
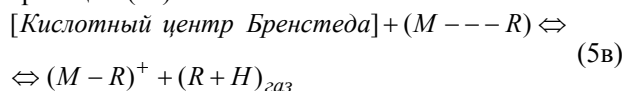


Рис. 1. Схема расположения кислотно-основных центров Льюиса (а) и Бренстеда (б) на поверхности оксида, соответственно, до и после ее гидратации.

Подчеркнем, что в реакциях (4) не принимают участие электроны из валентной зоны или зоны проводимости оксида, а в реакциях (5) принимают участие протоны и гидроксил-ионы, поэтому к описанию поверхностной ионизации по реакциям (4) и (5) неприменимы уравнения Саха-Ленгмюра.

Если исходный реагент M является сложной органической молекулой вида $(M \cdots R)$, то появляются дополнительная модификация реакции (5a):



причем данная реакция также не описывается уравнениями Саха-Ленгмюра.

Согласно теории абсолютных скоростей реакций [15], при малой степени заполнения центров Бренстеда адсорбированными органическими молекулами и при реакции ионизации первого порядка скорость десорбции ионов с поверхности оксида составит:

$$v_{\text{dec.}} = A \frac{P_{\text{газ}}^{1/2}}{(kT)^{5/2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right), \quad (6)$$

где A – константа, $P_{\text{газ}}$ – парциальное давление молекул органических соединений у поверхности термоэмиттера, ε – энергия активации десорбции. Если ионизация органических молекул протекает по реакции второго порядка, то

скорость десорбции ионов будет:

$$v_{\text{дес.}} = A \frac{P_{\text{эаэ}}^{1/2}}{(kT)^{5/4}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right). \quad (7)$$

В ряде работ по масс-спектрометрии продуктов поверхностной ионизации органических соединений азота [6–9] действительно были обнаружены ионы, соответствующие протеканию реакций (4) и (5). Кроме того, в ряде ранних работ было установлено, что при определенных условиях на поверхности окисленного молибдена наблюдается ионизация органических соединений фосфора и мышьяка [7], однако подробно данное явление не исследовалось ввиду низкой стабильности поверхностно-ионизационных свойств чистого окисленного молибдена, использованного в качестве термоэммиттера ионов.

Методика экспериментальных исследований

Исследование поверхностной ионизации органических соединений в условиях атмосферного воздуха были проведены на установке, схема которой показана на рис. 2.

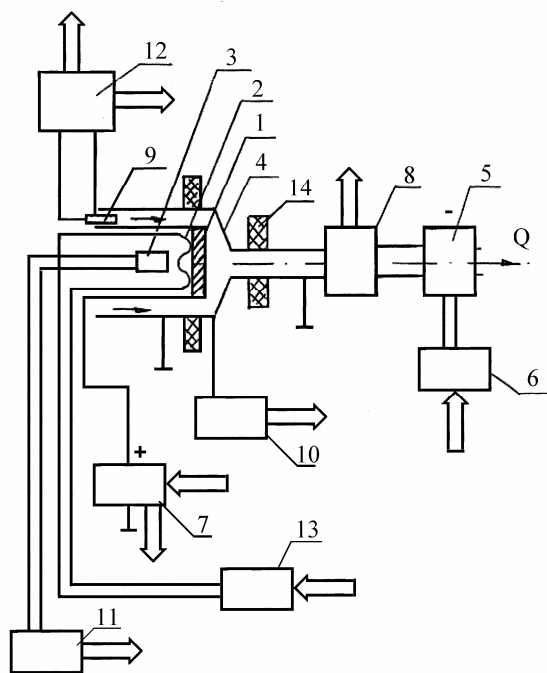


Рис. 2. Блок-схема установки для исследования поверхностно-эмиссионных свойств материалов.

Установка включает: 1 – термоэммиттер ионов органических соединений на основе микролегированного сплава молибдена, стабильного в условиях воздуха; 2 – нагреватель; 3 – датчик температуры термоэммиттера; 4 – коллектор ионов; 5 – насос; 6 – блок питания насоса; 7 – источник питания; 8 – датчик расхода газа; 9 – датчик влажности и температуры воздуха; 10 – усилитель тока ионов; 11 – контроллер температуры; 12 –

контроллер влажности и температуры; 13 – блок нагрева; 14 – изоляторы.

Спиртовые или водные растворы органических соединений наносили на нихромовую спираль, спираль вводили во входной канал прибора, нагревали подачей импульса электрического тока и регистрировали импульс J ионного тока коллектора ионов. По площади под кривой импульса тока находили величину заряда Q , прошедшего в цепи коллектора. Эффективность поверхностной ионизации органического вещества Y определяли по соотношению:

$$Y = Q \cdot \frac{M}{m}, \quad (8)$$

где m – масса введенной дозы органического вещества, M – молекулярная масса органического вещества.

При определении энергии активации поверхностной ионизации обработку экспериментальных результатов проводили с использованием уравнения, вытекающего из теории абсолютных скоростей реакций [15]:

$$J_i(T) = A \frac{P}{T^{5/2}} \exp\left(-\frac{\Delta W - (eE)^{1/2}}{kT}\right), \quad (9)$$

где J – плотность потока ионов, A – константа; ΔW – энергия активации поверхностной ионизации.

Методика измерений, обработки результатов и нахождения величины энергии активации поверхностной ионизации состояла из трех этапов:

- регистрация вольт-амперных характеристик (зависимостей тока ионов от напряжения U «термоэммиттер-коллектор ионов») при нескольких значениях температуры термоэммиттера;
- построение зависимостей типа «прямых Шоттки» (в координатах $\ln J \div U^{1/2}$) и экстраполяция их к нулевому значению электрического поля у поверхности термоэммиттера;
- построение зависимостей типа «прямых Ричардсона» (в координатах $\lg J \cdot T^{5/2} \div 5040/T$) с использованием значений ионного тока при нулевом значении электрического поля. Величина тангенса угла наклона получающихся участков прямых численно равна значению энергии активации поверхностной ионизации, выраженной в эВ.

В качестве тестовых веществ был выбран модельный набор органических соединений, в которых азот, сера, фосфор и мышьяк связаны в органических молекулах различными типами химических связей.

Результаты и их обсуждение

Органические соединения азота

В интервале температур термоэммиттера 400 ÷ 520°C исследована поверхностная ионизация моно-, ди- и триэтанолamina. Пробы водных растворов соединений объемом 0.5 мкл содержали, соответственно, 6 мкг, 2 мкг, 9 мкг анализи-

руемых веществ. Исследованы также спиртовые растворы димедрола и бенкаина, пробы которых содержали по 40 нг веществ, и водные растворы пиридина (содержание в пробе 0.1 нг) и гептила

(содержание в пробе 130 нг). На рис. 3 в качестве примера приведены результаты измерений для димедрола и результаты их обработки по соотношению (9).

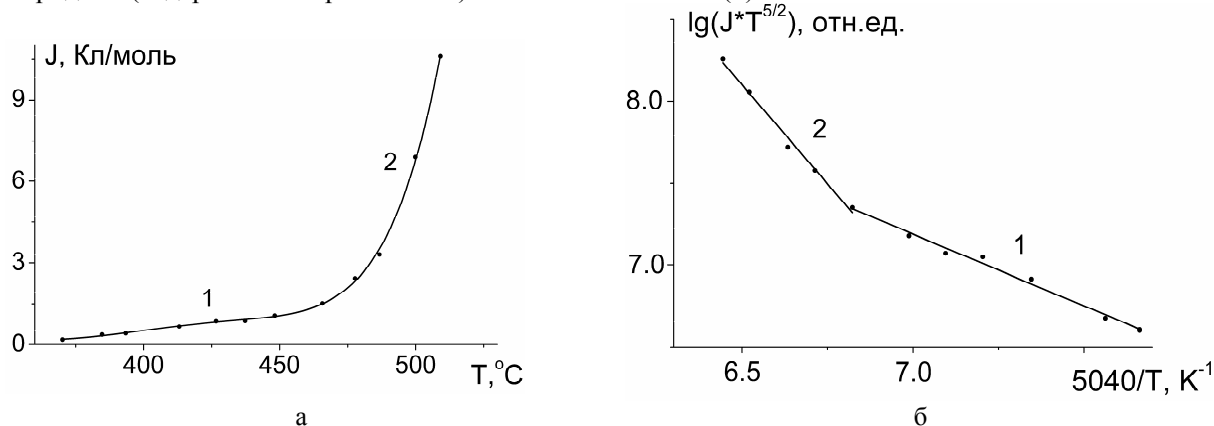


Рис. 3. Температурная зависимость эффективности ионизации (слева) и «прямая Ричардсона» (справа) для димедрола; (участок 1 – при $T < 467^\circ\text{C}$; участок 2 – при $T > 467^\circ\text{C}$).

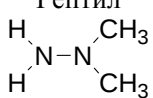
При температуре 467°C значения энергии активации ионизации всех исследованных аминов изменяются скачкообразно, что связано с фазовым переходом в триоксиде молибдена при

данной температуре. В табл. 1 приведены значения энергии активации ΔW ионизации органических соединений азота.

Таблица 1. Параметры поверхностной ионизации органических соединений азота.

Соединение азота	Тип соединения	Энергия активации ионизации ΔW , эВ		Эффективность ионизации ($T = 450^\circ\text{C}$), Кл/моль
		$T < 467^\circ\text{C}$	$T > 467^\circ\text{C}$	
Моноэтаноламин <chem>HOCH2CH2NH2</chem>	Первичный амин	0.67 ± 0.04	0.14 ± 0.02	6.5
Диэтаноламин <chem>HOCH2CH2N(CH2CH2OH)CH2CH2OH</chem>	Вторичный амин	3.04 ± 0.02	1.93 ± 0.08	1.0
Триэтаноламин <chem>HOCH2CH2N(CH2CH2OH)2</chem>	Третичный амин	3.32 ± 0.02	2.22 ± 0.10	0.5
Димедрол <chem>CCN(C)CCOC(c1ccccc1)c2ccccc2</chem>	Третичный амин	1.00 ± 0.04	2.42 ± 0.09	2.0
Бенкаин <chem>CCN(CC)CCOC(=O)c1ccccc1</chem>	Третичный амин	0.78 ± 0.04	2.27 ± 0.07	10

Продолжение табл. 1.

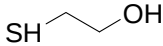
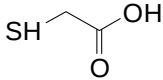
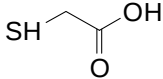
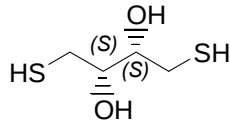
Пиридин 	Гетероциклический амин	1.24 ± 0.04	0.23 ± 0.02	0.15
Гептил 	Нитрозо-соединение	0.35 ± 0.06	0.94 ± 0.03	0.55

Органические соединения серы

В интервале температур термоэмиттера $400 \div 520^\circ\text{C}$ исследована поверхностная ионизация 2-меркаптоэтанола, тиогликолевой кислоты, 1,4 – дитиотрейтола и соединения $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$. Водные растворы соединений объемом 0.26 мкл содержали 32 мкг, 37 мкг, 0.3 мкг, 0.2 мкг анализируемых веществ, соответственно. Результаты измерений приведены в табл. 2.

При испарении проб тиогликолевой кислоты со спирали пики ионного тока имели два максимума, что свидетельствует о наличии в растворе двух компонентов (пики 1 и 2). Для одного из компонентов данного соединения при температуре менее 467°C величина ионного тока была меньше чувствительности прибора, что не позволило определить значение энергии активации поверхностной ионизации данного компонента во всем температурном интервале.

Таблица 2. Параметры поверхностной ионизации органических соединений серы.

Тип амина	Энергия активации ионизации ΔW , эВ		Эффективность ионизации ($T = 500^\circ\text{C}$), Кл/Моль
	$T < 467^\circ\text{C}$	$T > 467^\circ\text{C}$	
2-меркаптоэтанол ($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) 	0.18 ± 0.05	0.81 ± 0.04	$0.69 \cdot 10^{-3}$
тиогликолевая кислота (HSCH_2COOH) - пик 1 	-	3.09 ± 0.07	$0.79 \cdot 10^{-2}$
тиогликолевая кислота (HSCH_2COOH) - пик 2 	1.54 ± 0.08	0.92 ± 0.04	$0.23 \cdot 10^{-1}$
1,4 – дитиотрейтол ($\text{HSCH}_2[\text{CH}(\text{OH})]_2\text{CH}_2\text{SH}$) 	1.49 ± 0.02	0.16 ± 0.06	$0.89 \cdot 10^{-3}$
$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$	1.23 ± 0.07	1.45 ± 0.03	1.43

Органические соединения фосфора

В интервале температур термоэмиттера $400 \div 520^\circ\text{C}$ исследована поверхностная ионизация трибутилфосфата и соединения $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PH}_2\text{O}$. Водные растворы соединений объемом 0.26 мкл содержали, соответственно, 11 и 0.27 мкг анализируемых веществ. Результаты измерений приведены в табл. 3.

Органические соединения мышьяка

В интервале температур термоэмиттера $400 \div 520^\circ\text{C}$ исследована поверхностная ионизация органического соединения Арсеназо I и неорганических соединений мышьяка Na_2HAsO_3 и $\text{Na}_2\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Содержание исследуемых веществ в пробе составляло 390 нг. Результаты измерения

приведены в табл. 4.

Величина тока ионизации неорганического соединения Na_2HAsO_3 была меньше чувствительности измерительного прибора, составляющей $1 \cdot 10^{-12}$ Ампер, а величина тока ионизации неорганического соединения $\text{Na}_2\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ была на пределе чувствительности.

Результаты и их обсуждение

Анализ полученных результатов для органических соединений азота позволил сделать следующие обобщения.

Поверхностная ионизация в ряду «первичный – вторичный – третичный амин» (моноэтаноламин – диэтаноламин – триэтаноламин) характеризуется ростом значений энергии активации ионизации,

что, на наш взгляд, отражает уменьшение вероятности захвата протона с поверхности оксида молекулой органического соединения при последовательной замене протонов, связанных в органической молекуле с азотом и имеющих малые ионные радиусы, на углеводородные радикалы. Поверхностная ионизация в ряду

третичных аминов (триэаноламин – димедрол – бенкаин) сложным образом зависит от структуры органических молекул. Однако в ряду одноклассных органических соединений (димедрол – бенкаин) величина энергии активации ионизации уменьшается с уменьшением молекулярной массы соединения.

Таблица 3. Параметры поверхностной ионизации органических соединений фосфора.

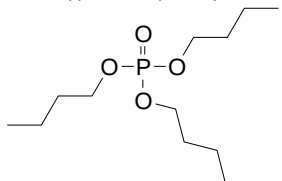
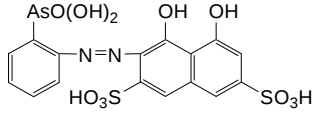
Тип соединения	Энергия активации ионизации ΔW , эВ		Эффективность Ионизации ($T = 500^\circ\text{C}$), Кл/Моль
	$T < 467^\circ\text{C}$	$T > 467^\circ\text{C}$	
Трибутилфосфат ($(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$)			
	0.99	1.48	$0.57 \cdot 10^{-1}$
Соединение (C_6H_5) ₃ PH ₂ O	1.25	1.07	19.44

Таблица 4. Параметры поверхностной ионизации соединений на основе мышьяка.

Тип соединения	Энергия активации ионизации ΔW , эВ		Эффективность ионизации ($T = 500^\circ\text{C}$), Кл/Моль
	$T < 467^\circ\text{C}$	$T > 467^\circ\text{C}$	
Арсеназо I $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{AsN}_2\text{O}_8\text{S}_2$			
	0.68	0.41	0.5
Na_2HAsO_3	-	-	-
$\text{Na}_2\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-	-	Менее $1 \cdot 10^{-2}$

Поверхностная ионизация органических соединений из класса гетероциклических аминов по своему характеру похожа на ионизацию классических аминов, так как в обоих типах соединений атом азота соединен тремя связями с углеводородными радикалами. Заметно различающиеся значения энергии активации ионизации вторичных, третичных и гетероциклических аминов при температуре ниже 467°C могут служить их идентификационным параметром при детектировании органических соединений азота.

Поверхностная ионизация органических соединений, содержащих группы ($-\text{NH}_2$, первичный амин) и ($=\text{N}-\text{N}=$, нитрозосоединение), характеризуется очень низкими значениями энергии активации поверхностной ионизации. Видимо, это связано с легкостью захвата протонов с поверхности термоэмиттера указанными группами и, в свою очередь, обеспечивает высокую чувствительность при детектировании соединений такого типа.

Для параметров поверхностной ионизации органических соединений серы характерны две особенности. Во-первых, значения энергии активации, характеризующие энергетический

барьер для десорбции образовавшихся ионов с поверхности материала термоэмиттера, зависят от структуры органической молекулы, но лежат примерно в том же интервале значений, что и для органических соединений азота. Во-вторых, значения эффективности ионизации, характеризующие концентрацию активных центров ионизации на поверхности термоэмиттера ионов, на один – два порядка меньше, чем для ионизации органических соединений азота. Это свидетельствует о том, что природа активных центров, ответственных за поверхностную ионизацию органических соединений серы, отличается от природы активных центров поверхностной ионизации органических соединений азота. Поэтому для обеспечения высокой чувствительности метода при детектировании органических соединений серы необходимо проведение более детальных исследований центров поверхностной ионизации органических соединений серы и оптимизация состава и режима работы материала термоэмиттера ионов.

Значения энергии активации и эффективности поверхностной ионизации органических соединений фосфора и мышьяка лежат в тех же интервалах, что и значения соответствующих парамет-

ров для органических соединений азота. Это свидетельствует о единой природе активных центров ионизации при поверхностной ионизации органических соединений азота, фосфора и мышьяка.

Неорганические соединения азота, серы, фосфора и мышьяка практически не ионизируются на поверхности термоэмиттера ионов в исследованном интервале температур термоэмиттера. Это свидетельствует о том, что характер окружения атомов азота, серы, фосфора и мышьяка в молекулах существенно влияет на процесс их поверхностной ионизации.

Заключение

1. Проанализированы известные модели поверхностной ионизации и показано, что поверхностную ионизацию органических соединений азота, серы, фосфора и мышьяка в условиях воздуха атмосферного давления при не очень высоких температурах целесообразно рассматривать на основе представлений об активных центрах Бренстеда на поверхности окисленных микролегированных сплавов молибдена.

2. Разработана экспериментальная установка, методика проведения измерений и обработки экспериментальных результатов, позволяющие определять основные параметры поверхностной ионизации органических соединений – значения энергии активации и эффективности поверхностной ионизации.

3. Выбран модельный набор органических соединений на основе азота, серы, фосфора и мышьяка, отражающий основные типы валентных связей в органических соединениях, для которых экспериментально определены значения энергии активации ионизации и температурные зависимости эффективности поверхностной ионизации.

4. Установлено, что ионизация органических соединений азота, фосфора и мышьяка характеризуется высокими значениями эффективности поверхностной ионизации, причем значения энергии активации ионизации органических соединений азота, фосфора и мышьяка могут быть использованы в качестве их идентификационных параметров.

5. Показано, что природа активных центров, ответственных за поверхностную ионизацию органических соединений серы, отличается от природы активных центров поверхностной ионизации органических соединений азота, фосфора и мышьяка.

6. Установлено, что неорганические соединения азота, серы, фосфора и мышьяка практически не ионизируются на поверхности термоэмиттеров ионов на основе окисленных микролегированных сплавов молибдена в условиях воздуха атмосферного давления при умеренных значениях температуры термоэмиттера.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. – М.: Мир, 2003. 683 с.
2. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 493 с.
3. Руденко Б.А., Руденко Г.И. Высокоэффективные хроматографические процессы. Т. 1: Газовая хроматография. – М.: Наука. 2003. 425 с.
4. Buryakov I.A. Ion mobility increment spectrometer with radial symmetry // Int. J. Ion Mobility Spectr. 2003. V. 6. P. 121–126.
5. Банных О.А., Поварова К.Б., Капустин В.И. Новый подход к поверхностной ионизации и дрейф-спектрометрии органических соединений // Журн. техн. физики. 2002. Т. 72. Вып. 12. С. 88–93.
6. Назаров Э.Г., Русалев У.Х. Нестационарные процессы поверхностной ионизации. – Ташкент: Фан, 1991. 204 с.
7. Зандберг Э.А., Расулев У.Х. Поверхностная ионизация органических соединений // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1425–1446.
8. Зандберг Э.А., Ионов Н.И. Поверхностная ионизация. – М.: Наука, 1969. 432 с.
9. Khasanov U., Rasulev U.Kh., Usmanov D.T., Iskhakova C.C., Nabiev U.O. Application of surface ionization methods for highly sensitive and selective analysis of benzodiazepine derivatives // J. Pharm. Biomed. Analysis. 2005. V. 37. P. 1125–1133.
10. Блащенко Н.М., Лаврентьев Г.Я. Расчет параметров поверхностных многомолекулярных комплексов, предшествующих образованию ассоциатов // Письма в Журн. техн. физики. 2005. Т. 31. № 16. С. 1–7.
11. Лаврентьев Г.Я. Расчет параметров многомолекулярного комплекса при неравновесной поверхностной ионизации его фрагментов // Журн. техн. физики. 2009. Т. 79. № 1. С. 112–117.
12. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Статистическая физика. – М.: Наука, 1976. Т. 5. Ч. 1. 584 с.
13. Лаврентьев Г.Я. Кинетика мономолекулярных реакций на поверхности // Письма в Журн. техн. физики. 2001. Т. 27. № 10. С. 52–56.
14. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. – М.: Мир, 1980. 488 с.
15. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. – М.: Иностранная литература, 1948. 583 с.