

ДЕСОРБЦИЯ ИОНОВ, ОБРАЗОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИМПУЛЬСОМ

*А.А.Козлов, В.С.Летохов, Ю.А.Матвеев,
С.В.Чекалин, А.П.Ярцев*

Впервые получены масс-спектры ионов, образующихся непосредственно на поверхности безметаллического фталоцианина при облучении 300 фс лазерным импульсом 615 нм и 308 нм. Основной чертой таких ионов, в отличие от получаемых в газовой фазе, является отсутствие существенной фрагментации молекулы.

При облучении поверхности молекулярных кристаллов в полосе электронного поглощения наносекундными УФ лазерными импульсами¹ и пикосекундными импульсами видимого диапазона² было обнаружено образование молекулярных ионов без существенной фрагментации. В работе³ был предложен и экспериментально подтвержден механизм этого явления для УФ импульсов умеренной интенсивности, состоящий в тепловой десорбции молекул и последующей их ступенчатой ионизации в вакууме. В экспериментах⁴ по облучению сложной молекулы с ароматическим хромофором УФ лазерными импульсами длительностью около 5 пс наблюдалось возрастание в масс-спектре пика хромофора и уменьшение фрагментации при сокращении длительности импульса. Однако, для того, чтобы исследовать образование ионов непосредственно на поверхности образца, минуя стадию десорбции молекул, необходимо применение субпикосекундных лазерных импульсов, т. к. в этом случае можно гарантировать, что молекула не сможет в течение импульса отойти от поверхности на расстояние более 0,3 нм³.

В настоящей статье впервые сообщается о наблюдении фотодесорбции молекулярных ионов, образованных непосредственно на поверхности, при воздействии 300 фс импульса видимого или УФ излучения на поликристаллический образец безметаллического фталоцианина. Кро-

ме того, продемонстрировано, что при достаточно высокой скорости энерговклада малая фрагментация является основной чертой десорбции ионов с поверхности.

В экспериментах наблюдалась масс-спектры ионов, образующихся при облучении лазерным импульсом мелкодисперсного порошка безметаллического фталоцианина, нанесенного толстым слоем на металлическую подложку. Облучение проводилось в двух различных геометриях, позволяющих получать ионы либо на поверхности, либо в газовой фазе. В первом случае 300 фс импульс (615 или 308 нм) фокусировался на поверхность образца, помещенного в камеру времени-пролетного масс-спектрометра (рис. 1 а). Во втором случае фемтосекундный импульс фокусировался на расстоянии нескольких десятых долей мм от поверхности; молекулы образца десорбировались 10 нс лазерным импульсом ($\lambda = 532$ нм или 1064 нм), опережающим фемтосекундный на интервал от 0,5 до нескольких десятков микросекунд (рис. 1 б). Условия эксперимента в последнем случае подбирались таким образом, что ни один из импульсов в отдельности не давал ионного сигнала. Кроме того, специальные эксперименты показали, что при десорбции 10 нс импульсом не происходит диссоциации молекул.

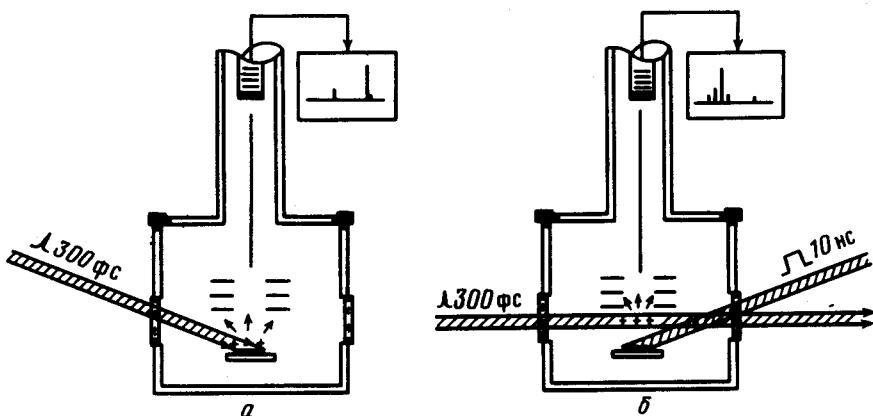


Рис. 1. Различные схемы облучения образца в масс-спектрометре: а – для образования ионов на поверхности; б – для ионизации десорбированных нейтралов в газовой фазе. 1 – образец; 2 – камера времени-пролетного масс-спектрометра

Масс-спектры, полученные в условиях эксперимента рис. 1 а, б, приведены соответственно на рис. 2 а, б, в. Вид масс-спектров при облучении поверхности фемтосекундным импульсом на длинах волн 615 нм и 308 нм практически один и тот же: преобладает пик молекулярного иона $M/e = 514$ а.е. (рис. 2 а). Однако пороговая плотность энергии, при которой наблюдались ионы (пороговая чувствительность времени-пролетного масс-спектрометра 10^2 ионов), в случае УФ импульса оказалась 10^{-3} Дж/см², т. е. на три порядка меньшей, чем для импульса на 615 нм ($0,5$ Дж/см²), хотя сечения поглощения на этих длинах волн близки по величине. Отсюда следует, что десорбция ионов не является результатом нагрева образца. Для УФ импульса нагрев не превышает десятков градусов. Измерение ширины наблюдаемых масс-пиков позволило заключить, что кинетическая энергия молекулярных ионов не превышает 1 эВ. Из этого следует, что за время действия 300 фс импульса молекула может удалиться от поверхности не более, чем на 2 \AA , что существенно меньше размера самой молекулы.

В случае ионизации в газовой фазе в масс-спектрах преобладают пики фрагментарных ионов (рис. 2 б, в). Интересной особенностью фрагментации является отсутствие ионов с масой, большей четверти молекулы. С учетом симметрии молекулы фталоцианина можно предположить, что она вначале диссоциирует на 4 одинаковых фрагмента с $M/e = 128$ а.е. Порог появления ионов для импульса на 615 нм составил $1,4$ Дж/см². Для УФ импульсов, так же,

как и при облучении поверхности, порог появления ионов оказался существенно меньшим (менее 10^{-2} Дж/см²). Кроме того, для УФ облучения (рис. 2 в) наблюдалось меньшее число фрагментов и несколько большая доля молекулярного иона в масс-спектре, чем для 615 нм (рис. 2 б).

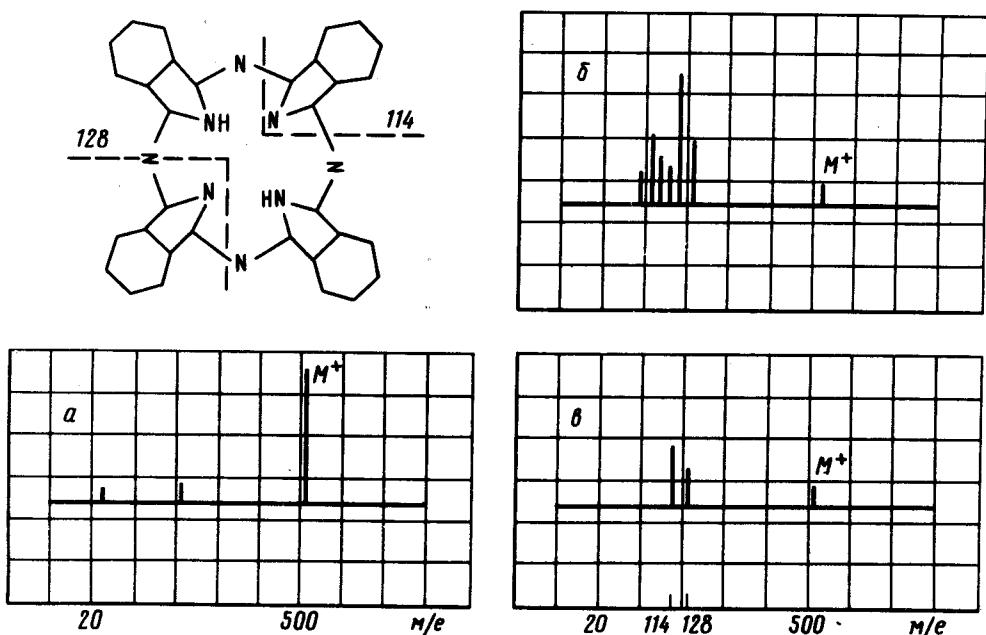


Рис. 2. Масс-спектры, полученные при различных условиях ионизации: а – ионизация на поверхности 300 фс импульсом 615 или 308 нм; б – ионизация в газовой фазе 300 фс импульсом 615 нм; в – ионизация в газовой фазе 300 фс импульсом 308 нм.

Таким образом впервые экспериментально показано, что ионы, возникающие при облучении поверхности фемтосекундным импульсом, образуются непосредственно на поверхности, причем молекулы ионизуются без значительной фрагментации. При этом роль нагрева образца в процессе десорбции ионов несущественна. Это позволяет получить информацию о свойствах сложных молекул на поверхности и открывает новую перспективу в реализации идеи визуализации биомолекул⁵ и развитии фемтосекундной лазерной масс-спектрометрии молекул на поверхности.

Литература

1. Антонов В.С., Летохов В.С., Шибанов А.Н. Письма в ЖЭТФ, 1980, 31, 471.
2. Летохов В.С., Мовшев В.Г., Чекалин С.В. ЖЭТФ, 1981, 81, 480.
3. Егоров С.Е., Летохов В.С., Шибанов А.Н. Квантовая электроника, 1984, 11, 1393.
4. Антонов В.С., Егоров С.Е., Летохов В.С., Матвеец Ю.А., Шибанов А.Н. Письма в ЖЭТФ, 1982, 36, 29.
5. Летохов В.С. Квантовая электроника, 1975, 2, 930.