

НАБЛЮДЕНИЕ ОТРЫВА ИОНОВ ХРОМОФОРА ОТ СЛОЖНОЙ МОЛЕКУЛЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПИКОСЕКУНДНЫХ УФ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

*В.С.Антонов, С.Е.Егоров, В.С.Летохов,
Ю.А.Матвеев, А.Н.Шибанов*

При облучении молекул пептида в твердой фазе, содержащих ароматический хромофор, импульсами излучения длительностью 5 пс ($\lambda = 266$ нм) обнаружена преимущественная десорбция ионов хромофора. Увеличение длительности лазерных импульсов до 20 нс приводит к преобладанию в масс-спектре образующихся ионов тяжелых масс, вплоть до молекулярных.

В работе ¹ обсуждались новые возможности ионной микроскопии для визуализации пространственной структуры макромолекул связанные с использованием ультракоротких лазерных импульсов для селективного отрыва ионов выделенных функциональных групп сложной молекулы, адсорбированной на поверхности иглы в ионном проекторе. Однако возможность такого селективного воздействия на молекулы в твердой фазе не была экспериментально подтверждена. В недавних работах ²⁻⁴ было, тем не менее, показано, что при облучении оснований нуклеиновых кислот и других многоатомных молекул в твердой фазе импульсами лазерного излучения, попадающими в полосы электронного поглощения молекул, происходит эффективный их отрыв в виде молекулярных или квазимолекулярных ионов, при незначительном нагреве поверхности излучением (в условиях экспериментов $\Delta t < 20 \div 100^\circ \text{C}$). Несмотря на то, что механизм данного явления в настоящее время до конца не ясен ³, отсутствие сильного нагрева поверхностного слоя позволяет в принципе рассчитывать на возможность селективного воздействия на сложные молекулы на поверхности.

В настоящей работе для изучения роли выделенного хромофора в сложной молекуле в процессах фотоионизации и фотодесорбции ионов была выбрана молекула пептида, состоящей из цепочки аминокислот – триптофана, аланина и глицина с защитными ацетатной и эфирной группами на концах.

Заметим, что в работах ²⁻⁴ эксперименты проводились с ароматическими молекулами, в которых поглощение излучения происходит за счет переходов делокализованных π -электронов. Одна из аминокислот, входящих в пептид – триптофан – содержит ароматический хромофор, который определяет поглощение молекулы в ближней ультрафиолетовой области спектра. Эксперимент состоял в облучении мелкодисперсного поликристаллического порошка пептида УФ излучением четвертой гармоники неодимового лазера на иттрий-алюминиевом гранате ($\tau_{\text{имп}} = 2 \cdot 10^{-8}, 3 \cdot 10^{-11}$ с) и фосфатном стекле ($\tau_{\text{имп}} = 5 \cdot 10^{-12}$ с), и регистрации десорбированных ионов с помощью время-пролетного масс-спектрометра. (Детали установки (см. в ^{2, 3}).

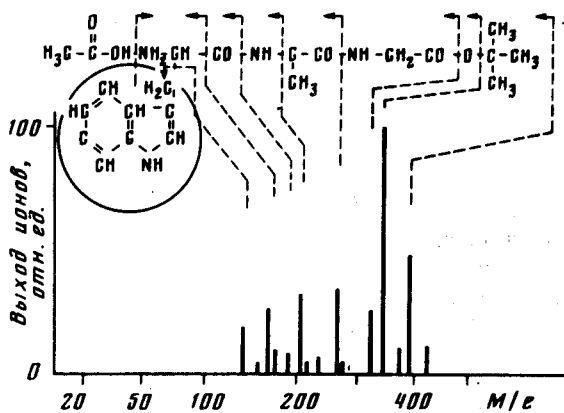


Рис. 1. Идентификация компонент масс-спектра ионов, десорбируемых с поверхности твердого образца пептида при облучении его лазерными импульсами,

$$\tau_{\text{имп}} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ с, } \lambda = 266 \text{ нм}$$

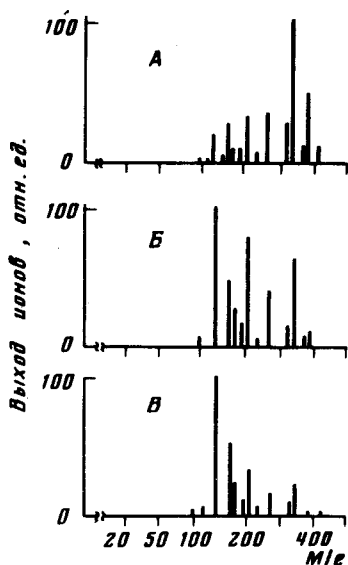


Рис. 2

Рис. 2. Масс-спектры ионов, десорбируемых с поверхности твердого образца пептида при облучении его лазерными импульсами с плотностью энергии излучения $\Phi = 7 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/см}^2$; $\lambda = 266 \text{ нм}$: а — $\tau_{\text{имп}} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ с}$, б — $\tau_{\text{имп}} = 3 \cdot 10^{-11} \text{ с}$, в — $\tau_{\text{имп}} = 5 \cdot 10^{-12} \text{ с}$

На рис. 1 представлен типичный масс-спектр положительных ионов, покидающих поверхность образца под действием наносекундного лазерного импульса. Энергия импульсов излучения выбиралась с учетом того, чтобы полное число регистрируемых ионов не выходило за область линейности вторичного электронного умножителя ($10^3 \div 10^4$ ион/имп). Как видно из рис. 1 масс-спектр ионов состоит из нескольких интенсивных пиков, соответствующих фрагментации молекулы с разрывами в основном по пептидным связям и локализацией заряда на ароматическом хромофоре. Самый легкий фрагмент с $M/e = 130$ соответствует иону хромофора (он обведен чертой на рис. 1). Данный масс-спектр (а также все последующие) не нормирован на чувствительность регистрирующей аппаратуры для ионов различных масс. Поэтому соотношение между ионными пиками в пределах одного масс-спектра носит лишь качественный характер. Однако это, не мешает сравнению различных масс-спектров между собой. Зависимость полного выхода ионов от энергии лазерных импульсов очень резкая, как и в случае более простых молекул^{2, 3}, в то же время соотношения пиков в масс-спектре сохраняется практически постоянным от порога появления ($\Phi_{\text{пор}} = (2 \div 4) \cdot 10^{-3} \text{ Дж/см}^2$) ионов до максимальной регистрируемой величины (10^4 ион/имп).

На рис. 2 (а, б, в) показаны масс-спектры, полученные при облучении пептида импульсами излучения различной длительности, $\tau_{\text{имп}} = 2 \cdot 10^{-8}$, $3 \cdot 10^{-11}$ и $5 \cdot 10^{-12}$ с. Первые два масс-спектра (а, б) были сняты в прямом пучке при одинаковой в пределах точности измерений плотности потока энергии импульсов излучения $\Phi = (7 \pm 3) \cdot 10^{-3} \text{ Дж/см}^2$. В последнем случае (рис. 2, в) излучение фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 1 м, и из-за неоднородности пятна в фокусе определение плотности потока энергии было затруднено. Однако и в этом случае среднее значение плотности энергии излучения также находится в указанном диапазоне.

Сравнение масс-спектров при различных длительностях импульсов излучения показывает следующее: 1) уменьшение длительности импульсов приводит к значительному увеличению доли десорбированных ионов хромофора, так что при $\tau_{\text{имп}} = 5 \text{ пс}$ величина соответствующего пика в масс-спектре становится максимальной, 2) при этом в масс-спектре не появляются новые осколочные ионы, что свидетельствует об отсутствии дополнительной фрагментации молекул.

Полученный результат может иметь следующее объяснение. Энергия поглощенная молекулой пептида первоначально существует в виде электронного возбуждения ароматического хромофора. Плотность электронных возбуждений в условиях экспериментов довольно высока: при потоках энергии излучения $7 \cdot 10^{-3}$ Дж/см² и сечении поглощения хромофора $6,8 \cdot 10^{-18}$ см² вблизи поверхности кристаллов в среднем поглощает каждая пятнадцатая молекула. Дезактивация первого возбужденного электронного состояния в излучательных и безызлучательных процессах происходит за время порядка 10^{-9} с⁵, а высоковозбужденных состояний существенно быстрее. Поэтому при облучении молекул пикосекундными импульсами увеличивается вероятность поглощения возбужденными молекулами одного и более фотонов с энергией 4,7 эВ, в результате чего сильно перевозбужденный хромофор отрывается в виде иона раньше, чем энергия электронно-колебательного возбуждения перераспределится по всей молекуле и далее по кристаллу.

В заключение авторы выражают благодарность М.В.Безрукову за предоставленное для экспериментов вещество и А.В.Шаркову за возможность использования пикосекундного лазера на неодимовом фосфатном стекле.

Литература

1. *Летохов В.С.* Квантовая электроника, 1975, 2, 930.
2. *Антонов В.С., Летохов В.С., Шибанов А.Н.* Письма в ЖЭТФ, 1980, 31, 471.
3. *Antonov V.S., Letokhov V.S., Shibanov A.N.* Appl. Phys., 1981, 25, 71.
4. *Летохов В.С., Мовшев В.Г., Чекалин С.В.* ЖЭТФ, 1981, 81, 480.
5. *Werner T.S., Forster L.S.* Photochem. and Photobiology, 1979, 29, 905.