

ОБРАЗОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ УФ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

В.С. Антонов, В.С. Летохов, А.Н. Шибанов

Впервые сообщается о наблюдении нетеплового отрыва молекулярных ионов с поверхности молекулярных кристаллов под действием интенсивного УФ лазерного излучения ($\lambda = 249$ нм). Обнаруженное явление представляет интерес для создания новых методов исследования пространственной структуры молекул и масс-спектрального исследования поверхностного слоя твердых тел.

1. Проблема отрыва молекулярных ионов непосредственно с поверхности твердого тела с сохранением молекулярной индивидуальности представляет первостепенный интерес для разработки методов прямой визуализации пространственной структуры молекул: (лазерного фотоионного проектора молекул [1]) и анализа молекулярного состава поверхностного монослоя. До сих пор была известна десорбция простых нейтральных молекул под действием света [2] и испарение смеси атомов, молекул и ионов разных сортов за счет образования плазмы при нагреве поверхности лазерным излучением [3]. В настоящей работе впервые обнаружен отрыв молекулярных ионов с поверхности молекулярного кристалла под действием импульса УФ лазерного излучения, не связанный с тепловым разогревом вещества. Эксперимент состоял в масс-спектрометрическом анализе продуктов фотоионизации при облучении поверхности молекулярных кристаллов оснований нуклеиновых кислот и антрацена излучением импульсного KгF-лазера. Использование время-пролетного масс-спектрометра позволяло также исследовать распределение по скоростям образующихся фотоионов и задержку вылета ионов с поверхности по отношению к лазерному импульсу.

2. Мелкодисперсные кристаллические порошки пяти оснований нуклеиновых кислот (Zellstoff fabrik Waldhof") и антрацена наносились на подложки из нержавеющей стали размером $0,4 \times 0,4$ см² и помещались на выталкивающий электрод источника ионов время-пролетного масс-спектрометра (рис. 1). Излучение эксимерного KгF-лазера направля-

лось через ослабитель и фокусирующие цилиндрические линзы на подложку с образцом под углом 1° . Сечение лазерного пучка непосредственно перед образцом составляло $0,05 \times 0,4 \text{ см}^2$. Плотность мощности излучения изменялась в диапазоне $3 \cdot 10^4 \dots 3 \cdot 10^6 \text{ Вт/см}^2$ при длительности импульса около 15 нсек. Образовавшиеся фотоионы выталкивались импульсом поля с напряженностью 120 В/см в область ускоряющего промежутка и далее, после разделения по массам в бесполовой области, попадали на катод вторичного электронного умножителя ВЭУ-2Б. Сигнал с электронного умножителя регистрировался на нагрузке 50 Ом с помощью запоминающего осциллографа С8-12. В обычном режиме выталкивающий импульс подавался на электрод с задержкой относительно импульса генерации лазера $3 \pm 6 \text{ мксек}$, что обеспечивало фокусировку ионов по скоростям [4]. При этом разрешение масс-спектрометра превышало 200 на уровне 0,5. Отсчет времени проводился от переднего фронта выталкивающего импульса с помощью генератора с прецизионной задержкой Г5-46. Точность идентификации масс равнялась $\pm 1 \text{ ед.}$ В другом режиме выталкивающий импульс подавался одновременно с облучением образца лазерным импульсом. В этом случае анализ контура массового пика позволяет получить информацию о распределении фотоионов по скоростям и задержки вылета ионов из кристаллов.

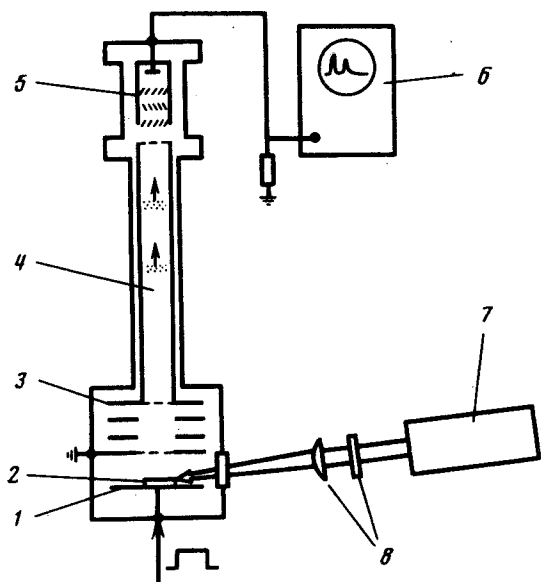


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 - выталкивающий электрод, 2 - образец, 3 - ускоряющий электрод, 4 - бесполовая область, 5 - вторичный электронный умножитель, 6 - осциллограф, 7 - эксимерный Кг F-лазер, 8 - фокусирующие линзы

3. Характерные масс-спектры ионов образующихся при облучении поверхности молекулярных кристаллов показаны на рис. 2. Важнейшей особенностью масс-спектров является доминирование молекулярных ионов. Для всех оснований нуклеиновых кислот также заметны примеси натрия, калия и молекул оснований с замещением атома водорода на натрий. В случае цитозина наблюдаются ионы димеров молекул. Наличие интенсивных пиков $m/e = 84$ в тимине и $m/e = 69$ в урациле может объясняться спонтанной диссоциацией молекулярных ионов,

либо примесями в образце. При интенсивностях излучения превышающих 10 МВт/см^2 число компонент в масс-спектрах значительно возрастает как за счет примесей так и, по-видимому, вследствие фрагментации исходных молекул и ионов. Типичный уровень сигнала молекулярных ионов в эксперименте составлял $10^4 + 10^5$ ионов/импульс.

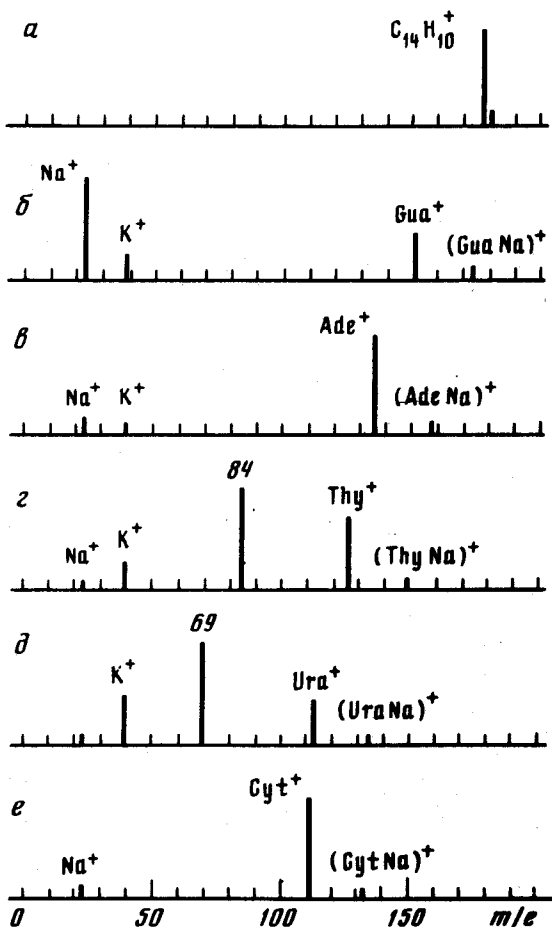


Рис. 2. Масс-спектры фотоионов при облучении поверхности молекулярных кристаллов: а — антрацен, $I = 150 \text{ кВт/см}^2$, б — гуанин, $I = 3 \text{ МВт/см}^2$, в — аденин, $I = 25 \text{ кВт/см}^2$, г — тимин, $I = 1 \text{ МВт/см}^2$, д — урацил, $I = 1 \text{ МВт/см}^2$, е — цитозин, $I = 1 \text{ МВт/см}^2$

4. Анализ контуров сигнала молекулярных ионов аденина и гуанина измеренных в случае отсутствия фокусировки по скоростям показывает, что эти ионы имеют аномально высокие скорости, соответствующие кинетической энергии около 1 эВ.

В случае цитозина и урацила при интенсивностях излучения $1 + 2 \text{ МВт/см}^2$ наблюдается задержка вылета молекулярных ионов вплоть до 3 мксек. При этом на выход ионов существенно влияет наличие или отсутствие выталкивающего электрического поля: в присутствии выталкивающего поля 120 В/см сигнал в цитозине возрастает в десять раз, в урациле — в два раза.

Особенностью образования молекулярных ионов в антрацене является отсутствие значительного уширения массового пика как из-за аномальных скоростей так и вследствие задержки вылета ионов с поверхности. Средняя начальная скорость ионов в этом случае лишь в

2 + 2,5 раза превышает скорость теплового движения при комнатной температуре.

Анализ экспериментальных данных позволяет ответить на основной вопрос — отрываются ли молекулярные ионы с поверхности или десорбируют нейтральные молекулы, которые затем ионизируются в поле лазерного излучения. Для случаев, когда наблюдается задержка образования ионов относительно лазерного импульса (цитозин, урацил) происходит отрыв ионов с поверхности. Для других случаев это однозначно из эксперимента не следует. Однако схема десорбции молекул с последующей двухступенчатой фотоионизацией не объясняет высокий уровень сигнала, наблюдавшийся в экспериментах с основаниями нуклеиновых кислот. Для антрацена ввиду легкой сублимации кристаллов и высокой эффективности двухступенчатой фотоионизации молекулы этот механизм может играть важную роль.

5. В работе [1] высказана идея использования ионного проектора с селективной лазерной фотоионизацией для визуализации пространственной структуры макромолекулы, в частности для прямого чтения последовательности оснований в ДНК. Тот факт, что при отрыве с поверхности в виде ионов основания ДНК сохраняют свою индивидуальность, открывает новые возможности для реализации предложенной схемы. Осуществляя развертку по времени изображения в лазерном ионном проекторе появляется возможность фиксировать пространственную структуру молекулы с одновременным время-пролетным масс-анализом фрагментов, дающих изображение.

Другим возможным практическим применением этого эффекта является использование его для масс-спектрометрического анализа микроколичеств труднолетучих и неустойчивых к нагреванию органических соединений. Именно этот класс веществ представляет собой пуриновые основания нуклеиновых кислот, использовавшихся в экспериментах.

Авторы благодарят Д.Н.Никогосяна за любезно представленные для эксперимента вещества.

Институт спектроскопии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
4 марта 1980 г.

Литература

- [1] В.С.Летохов. Квантовая электроника, 2, 930, 1975.
- [2] Ф.И.Вилесов, В.А.Котельников, А. А.Лисаченко. Сб. Молекулярная фотоника, Л., изд. Наука, 1970, стр. 318.
- [3] Б.Нокс. Сб. Масс-спектрометрические методы определения следов. М., изд. Мир, 1975, стр. 424.
- [4] W. C. Wiley, I. H. McLaren. Rev. Sci. Instr., 26, 1150, 1955.