

УДК 621.384.8

О МЕХАНИЗМАХ ОБРАЗОВАНИЯ КВАЗИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ ПРИ ИСПАРЕНИИ МНОГОЗАРЯДНЫХ ИОННЫХ КЛАСТЕРОВ В ГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ СТОЛКНОВЕНИЯХ

Н. В. Краснов, Ю. С. Куснер,¹ О. А. Миргородская,
В. И. Николаев, Г. Г. Николаева

Масс-спектрометрическим методом изучены процессы образования квазимолекулярных ионов, получающихся при распылении растворов многоатомных органических молекул в неоднородном электрическом поле и последующем испарении многозарядных ионных кластеров. Показано, что основным механизмом образования протонированных квазимолекулярных ионов является присоединение протонов, туннелировавших из многозарядного кластера радиусом примерно 10^{-7} см, к испаряющимся молекулам в газовой фазе. Квазимолекулярные ионы с атомами щелочных металлов образуются в жидкой фазе и могут испаряться в «готовом» виде из раствора. Результаты могут быть использованы для интерпретации масс-спектров, получаемых методами мягкой ионизации.

Введение

Квазимолекулярными принято называть ионы, состоящие из молекулы, связанной электрическими силами с заряженной частицей, например протоном. Образование таких ионов было впервые постулировано и экспериментально подтверждено при анализе результатов исследования испарения в воздухе маленьких капелек, образующихся при распылении растворов [1]. Позднее процесс образования квазимолекулярных ионов при испарении капелек растворов, распыляемых в электрическом поле, был изучен более детально масс-спектрометрическими методами [2]. В работе предложена теория испарения «готовых» квазимолекулярных ионов из многозарядных капелек, объясняющая экспериментальные результаты.

Однако предложенная в работах [2] теория не может считаться удовлетворительной уже потому, что количественные расчеты выполнялись на основании макроскопической борновской модели свободной энергии испаряющейся капельки — ионного кластера молекулярных размеров. Теперь уже надежно установлено, что ионные кластеры молекулярных размеров независимо от механизма образования имеют существенно оболочечную структуру, которая не может быть описана в макроскопическом приближении [3, 4]. Поскольку в борновском приближении свободная энергия пропорциональна квадрату электрического заряда, то теоретический вывод (принципиально одинаковый выход положительно и отрицательно заряженных квазимолекулярных ионов), очевидно, противоречит эксперименту. Не согласуются с экспериментом и некоторые другие выводы теории испарения «готовых» ионов из капелек раствора: несмотря на практически одинаковый в опытах выход ионов щелочных металлов, барьеры испарения для них существенно отличны; напротив, выход ионов серебра или меди оказался существенно меньше, хотя энергия испарения для них того же порядка, что для щелочных металлов [2].

¹ Лимнологический институт СО АН СССР, г. Иркутск.

Рассматриваемая задача имеет не только теоретический интерес. Электрогидродинамическое распыление растворов и расплавов уже используется в эффективных ионных источниках для масс-спектрометрических исследований [5], в том числе и для получения квазимолекулярных ионов труднолетучих термолabile соединений, таких как сахара [6]. Однако электроионно-пучковыми измерениями профилей распыляемых в вакуум электрогидродинамических струй растворов было установлено, что распыление их практически полностью происходит в виде многозарядных ионных кластеров таких размеров, что испарение ионов из них в вакуум исключено по энергетическим соображениям [7], а квазимолекулярные ионы могут появляться лишь при таких высоких потенциалах распыления, когда на поверхности испаряющейся в вакуум жидкости возникает электрический разряд (пробой). Таким образом, возникает задача — для получения квазимолекулярных ионов до транспортировки их в высоковакуумную область анализатора масс-спектрометра испарить крупные многозарядные ионные кластеры.

Одним из наиболее простых, быстрых и эффективных способов испарения растворителя без увеличения температуры распыляемой жидкости и разрушения растворенных веществ является испарение в газокINETических столкновениях с молекулами разреженного газа, не содержащего паров растворителя, при переходе к свободномолекулярным по радиусу кластера кнудсеновским условиям испарения. Такой способ получения квазимолекулярных ионов реализован в эксперименте [8]. Такая схема формирования ионного пучка принципиально совпадает со схемой газодинамического формирования пучков макроионов, впервые предложенной в работе [9], но отличается от нее иными, принципиально неравновесными условиями газодинамического испарения растворителя и, как следствие, возможностью получать ионные пучки веществ со значительно меньшими молекулярными массами. Изучение механизмов образования квазимолекулярных ионов молекул с разными электрическими свойствами, в частности оценка возможности их образования после испарения (в газовой фазе), имеет принципиальное значение для интерпретации результатов масс-спектрометрических измерений.

В настоящей работе экспериментально показана возможность существования альтернативного испарению «готовых» ионов механизма образования протонированных квазимолекулярных ионов — туннелирования протона из многозарядного ионного кластера при газодинамическом испарении растворителя и последующего образования квазимолекулярного иона в газовой фазе.

Теория

При теоретическом описании предполагалось [2], что квазимолекулярные ионы, содержащие несколько молекул растворителя (однозарядные ионные кластеры) испаряются из многозарядных капелек подходящего размера вследствие уменьшения энергии испарения ионного кластера в электрическом поле собственного заряда капельки («полевого испарения») при не слишком высокой концентрации ионов в растворе, когда многозарядные капельки не успевают распасться в результате кулоновского отталкивания избыточных ионных зарядов. Размеры первоначально испаряющегося ионного кластера находятся из следующих соображений: для свободной энергии ΔG_s^1 образования сольватированного иона радиуса r_0 в жидкости можно написать в борновском приближении [2, 10]

$$\Delta G_s^0 = -4\pi r_0^2 \sigma + \frac{e^2}{2r_0} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \approx -4\pi r_0^2 \sigma + \frac{e^2}{2r_0}, \quad (1)$$

где σ , ϵ — поверхностное натяжение и диэлектрическая проницаемость растворителя.

Оцененное, согласно (1), для $r_0 = 3.85 \text{ \AA}$ (число молекул в ионном кластере воды $n=8$) значение $\Delta G_s^1(r_0) = -2.75 \text{ эВ}$. Величина r_0 выбрана произвольно, исходя из представлений об оболочечной структуре ионных кластеров, основанных на масс-спектрометрических исследованиях образования их в газовой фазе;

значение близко к определяемому из условия равновесия (dG_s^0/dr)=0. Если многозарядный ионный кластер радиуса R содержал первоначально N избыточных зарядов одного знака, то испарение однозарядного кластера радиуса r_0 станет спонтанным при очевидном условии $(Ne^2/R) \geq \Delta G_s^0(r_0)$, например, $R \leq 5 \cdot 10^{-6}$ см для $N=100$. Для того чтобы многозарядный ионный кластер R мог оставаться стабильным, энергия кулоновского отталкивания избыточных зарядов не должна превышать поверхностную энергию частей, образовавшихся после симметричного распада. Этот критерий так называемой релеевской неустойчивости $N^2e^2/R < 16\pi\epsilon_0 R^2$ совпадает с критерием стабильности тяжелых ядер относительно деления, согласуется с экспериментально определяемыми условиями существования многозарядных ионных кластеров [3, 4]. Таким образом, сформулировано условие для N , при выполнении которого могут спонтанно испаряться однозарядные кластеры r_0

$$N \geq \frac{[\Delta G_s^0(r_0)]^3}{16\pi\epsilon_0 e^4} \quad (2)$$

и которое приводит к ограничениям на область исследуемых концентраций.

Однако для испарения ионов с достаточной скоростью не обязательно выполнение условия спонтанного испарения. Достаточно, чтобы время жизни τ иона радиуса r_0 в многозарядном кластере радиуса R стало меньше, чем характерное время испарения растворителя τ_1 : $\tau < \tau_1$. Оценивая τ по теории абсолютных скоростей реакций

$$\tau = \left(\frac{\hbar}{kT} \right) e^{\frac{\Delta G^*}{kT}},$$

полагая для испарения при газокINETических столкновениях $\tau_1 = 10^{-3}$ с [8], при $T=300$ К получаем $\Delta G^* \leq 10 kT = 0.4$ эВ, т. е. R может быть несколько больше, а N несколько меньше, чем при спонтанном испарении. Таким образом, можно сформулировать макроскопическую модель испарения «готовых» ионов (1), (2): первоначально образуются главным образом ионы, содержащие несколько молекул растворителя, но только одну молекулу растворенного в малой концентрации вещества. Прежде чем сравнивать этот вывод с экспериментом, укажем, что и реальные энергии образования однозарядных «испаряющихся» кластеров, и энергии сольватации, определяющие скорость и условия выхода «готовых» ионов при испарении многозарядных кластеров, существенно отличаются от вычисляемых в борновском приближении (1). В таблице приведены значения энергий образования кластеров вида $M^+(H_2O)_n$, измеренные и вычисленные по различным моделям [10]. Как следует из приведенных величин, ошибка в скорости испарения для борновской модели при $T=300$ К может в действительности привести к качественно неверным результатам.

$M^+(H_2O)_n$	$r_i, \text{Å}$	$\Delta G_{n, n-1}^{\text{борн}}$						$\Delta G_{\infty}^{\text{борн}}$	$\Delta G_{\infty}^{\text{поляр}}$	$\Delta G_{1,0}^{X-\Phi}$	$\Delta G_{1,0}^{\ominus-C}$
		$n, n-1$									
		1,0	2,1	3,2	4,3	5,4	∞				
H^+	—	168	32	20	17	15	267	340	—	—	—
Li^+	0,68	34	26	21	16	14	130	174	120	35,6	33,6
Na^+	0,98	24	20	16	14	12	103	140	100	25,2	23,2
K^+	1,34	18	16	13	12	11	83	110	82	17,5	15,7
Rb^+	1,48	16	14	12	11	10	77	100	76	—	—
Cs^+	1,67	14	12	11	10,6	—	69	80	67	—	—

Примечание. $\Delta G_{n, n-1}$ — изменение свободной энергии при увеличении числа молекул растворителя на одну; ΔG_{∞} — свободная энергия сольватации катиона; борн, поляр, X—Φ, \ominus —C — значения ΔG вычисленные в борновском приближении по формуле (1), с учетом поляризации растворителя, в приближении Хартри — Фока, для электростатической модели соответственно при взаимодействии с катионами с ионными радиусами по Полингу r_i . Значения ΔG даны в ккал/моль (1 ккал/моль = 1/23 эВ).

Покажем теперь возможность альтернативного механизма образования протонированных квазимолекулярных ионов. Протон туннелирует из многоза-

рядного ионного кластера подходящего размера и заряда, а ион MH^+ образуется затем в газовой фазе. Для оценки условий туннелирования определим, следуя [11], «температуру туннелирования», ниже которой вероятность туннелирования протона превышает вычисленную выше вероятность испарения «готового» иона. Поскольку вероятность туннелирования в адиабатическом приближении пропорциональна $\exp(-d/\lambda_D)$, где d — ширина барьера порядка радиуса исходного кластера R , λ_D — длина волны де Бройля протона в кластере, а вероятность испарения «готового» иона с числом молекул n пропорциональна $\exp(-(\Delta G_\infty - \sum_n \Delta G_n)/kT)$, то

$$T_{\text{тун}} = \frac{\lambda_D (\Delta G_{00} - \sum_n \Delta G_n)}{dk} \quad (3)$$

Согласно данным таблицы, для $n=5$ $(\Delta G_\infty - \sum_n \Delta G_n) = 0.5$ эВ. Принимая, как и в [2], что заряд кластера является флуктуационным и при распылении

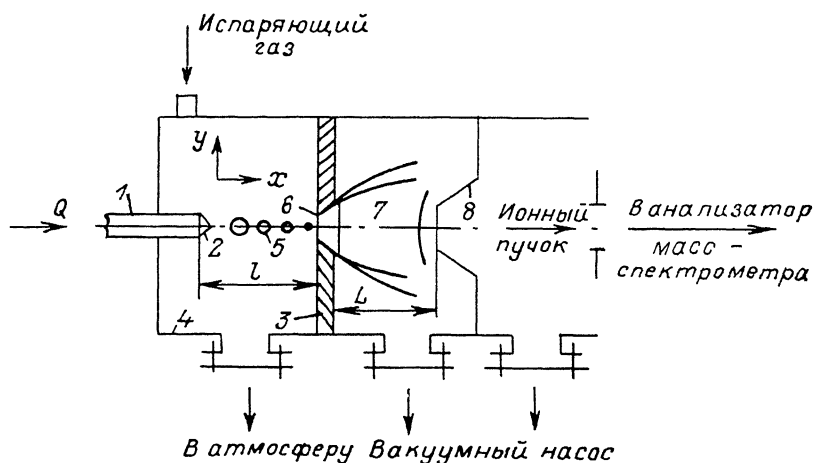


Рис. 1. Принципиальная схема эксперимента по формированию ионного пучка при газодинамическом испарении многозарядных кластеров, образующихся при распылении растворов в электрическом поле.

1 — капилляр для подачи растворов; 2 — мениск раствора; 3 — электрод, к которому прикладывается распыляющая раствор разность потенциалов; 4 — камера столкновений; 5 — испаряющийся в камере кластеры; 6 — сопло; 7 — сверхзвуковая струя; 8 — скиммер.

раствора в электрическом поле $N = \sqrt{2n_i V_0}$, а n_i , V_0 — концентрация ионов и начальный объем капелек распыляемой жидкости, полагаая $n_i = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (рН 4.0), $V_0 = 10^{-14} \text{ см}^3$, получаем $N = 10^2$ (наведенный электрическим полем заряд имеет такой же порядок величины [8]). Полагая $R = 10^{-7} \text{ см}$ и принимая скорость протона в кластере $v_p = 10^6 \text{ см/с}$ и $\lambda_D = 10^{-9} \text{ см}$, получаем для протона $T_{\text{тун}} \leq 5 \times 10^2$, для дейтерия $\leq 3 \times 10^2$ К. Но уже для лития $T_{\text{тун}} \leq 50$, а для натрия ≤ 5 К, так что для всех катионов, кроме H^+ и D^+ , следует ожидать классический механизм испарения как в виде «готовых» квазимолекулярных ионов, так и испарения (особенно для тяжелых катионов с большими r_i (см. таблицу)) с последующим образованием квазимолекулярных ионов на данном катионе в газовой фазе.

Наиболее благоприятные условия для образования квазимолекулярных ионов в газовой фазе существуют в сверхзвуковой области адиабатически расширяющегося газа в газодинамической системе формирования ионного пучка. При низких температурах кластерные ионы могут образовываться путем «конденсации» на ионах, причем тем вероятнее, чем ниже давление паров растворенных даже в малой концентрации веществ. С другой стороны, ускорение протонов в газовой фазе, особенно в области минимальной плотности газа, между соплом и скиммером (рис. 1) может привести к ионизации сложных молекул. Таким

образом, детектирование протонов в ионных пучках, исследование кластерных серий квазимолекулярных ионов растворенных веществ, эволюция вида масс-спектра при ускорении протонов между соплом и скиммером позволяют оценить возможности образования квазимолекулярных ионов с тем или иным катионом в газовой фазе.

Эксперимент

Для целей работы необходимо изучить не только ионы веществ, образующихся при диссоциации в растворе, для которых невозможно отличить ион, образованный в растворе, от образующегося в газовой фазе путем диссоциативной ионизации, но и те, что образуются в жидкости или газовой фазе путем присоединения заряженных частиц к достаточно сложной, не диссоциирующей при растворении органической молекуле, для которой диссоциативную ионизацию легко отличить по образованию осколочных ионов. Поэтому в качестве веществ, имеющих низкое давление насыщенных паров и способных к образованию ионных кластеров в газовой фазе, выбрана сахараза (дисахарид из двух мономерных звеньев), а также аминокислоты и полимеры из нескольких аминокислот (пептиды). Для полимеров, кроме факторов, определяющих сольватацию простых ионов в растворе, возникает ряд новых эффектов. При «достаточной» длине цепи полимера возможно связывание зарядов одного знака на относительно небольших расстояниях между звеньями полимера. В большинстве линейных ионообразующих полимеров образование квазимолекулярных ионов в растворе происходит при присоединении заряженных частиц к определенным группам [10], поэтому можно оценить длину полимера, на которой двузарядный ион может быть образован при энергии связи, превышающей тепловую. Поскольку среднее расстояние между ионами в растворе в зависимости от молярной концентрации меняется очевидным образом $R_i = 2 \times 10^{-7} / \sqrt{c}$ (см), а радиус Дебая для одновалентных ионов $R_D = 3 \times 10^{-8} / \sqrt{c}$ (см), то при выполнении условия $R_D < R_i$, т. е. при $c \geq 10^{-5}$ М, кулоновское отталкивание одноименных зарядов компенсируется ионной атмосферой. Отсюда сразу следует, что вероятность испарения двухзарядного иона в «готовом» виде, вообще говоря, значительно меньше однозарядного, что также может быть проверено на опыте. Поскольку для линейных полимеров поле более дальнедействующее, чем для глобулярных той же длины, то эффекты насыщения, т. е. локального уменьшения ϵ , должны быть для них более заметны и, согласно макроскопической модели, должны, следовательно, отличаться скорости испарения таких ионов. В частности, для таких полимеров могут отличаться эффекты гидратации, так как вблизи линейных полимеров формируется структура воды, аналогичная льду [10], что благоприятствовало бы образованию кластерной серии с растворителем, если ион сформирован в жидкости.

Учитывая изложенные соображения, в качестве исследуемых выбраны линейный пептид из девяти аминокислот (брадикинин) и кольцевой пептид из десяти аминокислот (грамицидин С). Эти пептиды являлись модельными для целого ряда исследований механизмов «мягких» методов ионизации в масс-спектрометрии.

Принципиальная схема эксперимента та же, что описана в работах [8, 12] (рис. 1). Исследуемый раствор с расходом Q подается в капилляр I радиуса R_k и распыляется под действием электрического поля, создаваемого разностью потенциалов U_k , приложенной между капилляром и расположенным напротив него на расстоянии l электродом Z , являющимся одновременно сверхзвуковым соплом с геометрическим числом Маха 4. Микрокапли раствора испаряются в предварительно осушенном силикагелевым фильтром воздухе при атмосферном давлении и комнатной температуре. Воздух вместе с испаряемым веществом ЭГД струи расширяется в пространство за соплом, откачиваемое до давления $P_\phi = 10$ мм рт. ст. Ионный пучок транспортируется в высоковакуумную область масс анализатора через коническую диафрагму — скиммер δ . Формирование ЭГД струи исследовано в работах [7, 8], испарение кластеров — в [13], тазодинамическое формирование ионного пучка — в [8, 14], образование кластеров при адиабатическом охлаждении в системе формирования пучка — в [4].

Согласно результатам этих работ, микрокапли микронных размеров, образующиеся при ЭГД распылении, при атмосферном давлении и нормальной температуре воздуха в камере испарения полностью испаряются на длине пролета $l=1$ см. Экспериментально показано, что распыляемое вещество концентрируется на оси сверхзвуковой струи по механизму, аналогичному пинчу. Параметры же самой сверхзвуковой струи практически не изменяются при наличии транспортируемой ЭГД струи.

Если между соплом и скиммером приложена разность потенциалов ΔU , то протоны, простые и квазимолекулярные ионы, двигавшиеся со скоростью потока, могут быть ускорены относительно молекул свободной струи. Увеличение энергии заряженных частиц приводит к изменениям в спектре ионов как вследствие столкновительной диссоциации кластированных и квазимолекулярных ионов [3], так и вследствие указанного выше процесса диссоциативной ионизации протонами с достаточной энергией, а также уменьшения вероятности образования квазимолекулярного иона в газовой фазе вследствие уменьшения вероятности прилипания протона.

Оценим энергию, которую может приобрести квазимолекулярный ион массы M под действием электрического поля, приравняв максимальное приращение энергии на длине свободного пробега в струе и потерю энергии при упругом столкновении с молекулой газа струи массой m_q , $m_q < M$

$$e \frac{\Delta U}{L} \lambda_{\max} = \frac{m}{M} E_i, \quad (4)$$

где λ_{\max} — максимальная длина свободного пробега в струе перед диском Маха. Для описываемой схемы λ_{\max} соответствует пробегу в струе при давлении около 1 мм рт. ст., т. е. $\lambda_{\max} \leq 5 \times 10^{-3}$ см. Полагая $m = 30$ а. е. м., $M = 300$ а. е. м., $\Delta U = 500$ В, получаем $E_{\text{ион макс}} \leq 25$ эВ. Экспериментально установлено, что потеря энергии такого порядка величины является минимально необходимой для осуществления столкновительной диссоциации связей в органических молекулах [15]. Оценка на энергию иона (4) является верхней еще и потому, что не учитывает увеличение сечения столкновений заряженных частиц по сравнению с нейтральными.

Для детектирования ионного пучка использованы статический магнитный масс-спектрометр по схеме МХ-1321 и квадрупольный масс-анализатор МС-7302. Измерение энергораспределений ионов позволяет определить их происхождение и место образования [4].

Обсуждение результатов

Наиболее прямой путь обнаружения эффекта туннелирования протона — количественные измерения концентрации протонов и дейтронов в газовой фазе, поскольку вероятность туннелирования более тяжелого дейтрона примерно на три порядка ниже. Однако количественно провести такие измерения затруднительно главным образом из-за большого энергетического разброса задержанных ионов при формировании ионного пучка из жидкости. В этом случае ширина энергетического распределения ионов еще больше, чем при исследованиях конденсации воды на протоне в сверхзвуковой струе [4], поскольку средний размер кластеров при распылении и испарении жидкости больше, чем при конденсации. По этой причине, вероятнее всего, в масс-спектрах метода ЭРИАД [8, 12] в отличие от спектров электрогидродинамической ионизации в вакууме [6] и от спектров ионов при конденсации в струе [4] практически не наблюдаются линии протонированного растворителя. Дополнительные трудности количественных измерений связаны с эффектом маховой фокусировки более тяжелых частиц при газодинамическом формировании ионного пучка.

Поэтому наиболее надежным и достоверным доказательством возможности образования квазимолекулярных ионов в газовой фазе является изучение закономерностей появления протонированных квазимолекулярных ионов в спектрах веществ различной химической природы.

Поскольку вообще число столкновений молекулы в газодинамической системе формирования ионного пучка велико, не менее 10^9 [8, 13, 14], то при наличии значительного числа свободных протонов возникает высокая вероятность образования протонированного квазимолекулярного иона в газовой фазе. В экспериментах с дейтерированным растворителем оказалось, что квазимолекулярный ион дансилхлорида и других соединений, не содержащих атомов водорода, обменивающихся на дейтерий, образуется только с протоном, но не дейтроном, что, вероятно, наблюдается бы при испарении квазимолекулярного иона из жидкости, в которой концентрация дейтерия на порядок выше протонной. Этот факт однозначно указывает на образование протонированных ионов в газовой фазе, а не на испарение их в «готовом» виде из жидкости.

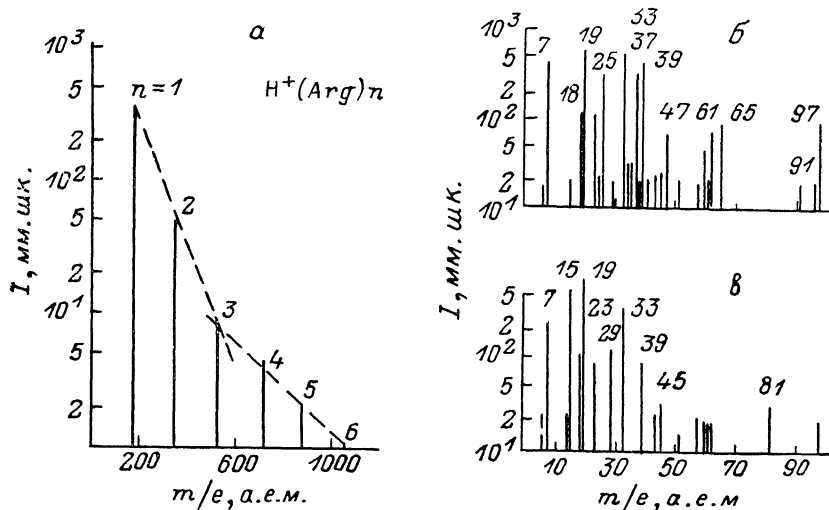


Рис. 2. Ионные кластеры в пучке.

а — серия ионных кластеров $H^+(Arg)_n$ при распылении раствора Arg с концентрацией 10^{-2} моль/л. Разность потенциалов между соплом и скиммером 300 В. Кластеры с растворителем не наблюдаются; б — ионные кластеры при распылении $LiCl$ 10^{-2} моль/л, 50 %-ный метанол, pH_2 , $\Delta U=200$ В, σ — то же, что и на рис. 2, б; $\Delta U=300$ В. Отнесение линий спектра: 6 — Li^+ , 7 — Li^+ , 18 — NH_4^+ , 19 — $H^+(H_2O)$, 23 — Na^+ , 24 — $Li^+(NH_3)$, 25 — $Li^+(H_2O)$, 33 — $H^+(CH_3OH)$, 35 — $H^+(NH_3)$, 37 — $H^+(H_2O)$, 39 — $Li^+(CH_3OH)$ или K^+ , 41 — $Na^+(H_2O)$, 43 — $Li^+(H_2P)_2$, 47 — $H^+(C_2H_5OH)$, 51 — $H^+(H_2O)(CH_3OH)$, 57 — $Li^+(H_2O)(CH_3OH)$, 59 — $Na^+(H_2O)_2$, 61 — $Li^+(H_2O)_3$, 65 — $H^+(CH_3OH)_2$, 91 — $H^+(H_2O)_6$, 97 — $Li^+(H_2O)_8$ или $H^+(CH_3OH)_8$.

К такому же выводу можно прийти на основании изучения кластерных серий аминокислот. На рис. 2, а показан масс-спектр ионного пучка при распылении водно-метанольного раствора Arg с концентрацией 10^{-2} моль/л. В спектре наблюдается кластерная серия вида $H^+(Arg)_n$ и полностью отсутствует серия с растворителем. Характерной особенностью является резкое исчезновение кластерной серии при уменьшении концентрации Arg ниже 10^{-2} М. Появление кластерных серий растворенного вещества, не содержащих молекулу растворителя, при испарении квазимолекулярных ионов из растворов в «готовом» виде, когда на молекулу растворенного вещества приходится не менее 10^4 молекул растворителя, очевидно, маловероятное событие. В то же время образование такой серии в газовой фазе при транспортировке в сверхзвуковой струе, заведомо переохлажденной для труднолетучих растворенных веществ, хорошо известное явление [4]. Как и для других изученных кластерных ионов, например вида $H^+(H_2O)_n$, зависимость интенсивности линий $H^+(Arg)_n - I(n)$ экспоненциально убывает с ростом n и имеет «излом» при $n=4$. «Излом» может быть обусловлен оболочечной структурой кластеров молекулярных размеров, т. е. существованием так называемых «магических» чисел частиц в ионном кластере; эта структура не зависит от способа образования ионного кластера [3].

При образовании протонированного квазимолекулярного иона в газовой фазе без диссоциации сложной молекулы необходимо отвести достаточно большую, не менее 8—10 эВ, как следует из данных таблицы, энергию связи, что может быть осуществлено либо с помощью третьего тела, либо при релаксации

возбужденной молекулы в последующих столкновениях. Для сложных, содержащих слабые связи молекул первая возможность представляется предпочтительной. Поэтому разумно предположить, что высокомолекулярная нейтральная молекула, связанная с несколькими молекулами растворителя, может испариться из капельки и эта оболочка при столкновении с протоном разлетается, отводя энергию связи иона MH^+ . Наблюдение в спектрах квазимолекулярных ионов MH^+ с несколькими молекулами растворителя, например $H^+Arg(H_2O)_n$, в работе [12] заставляет предположить, что молекулы воды присоединены к иону MH^+ уже после его образования в газовой фазе. Эти предположения подтвердились так же тем фактом, что при распылении растворов в апротонном растворителе, таком как хлористый метилен, когда концентрация протонов в газовой фазе, очевидно, резко убывает, наблюдаются только ионы диссоциирующих в растворе соединений. Но и в этом случае наблюдаются ионные кластеры, содержащие несколько молекул воды, которые всегда присутствуют в воздухе.

Из сравнения приведенных в таблице энергий образования квазимолекул

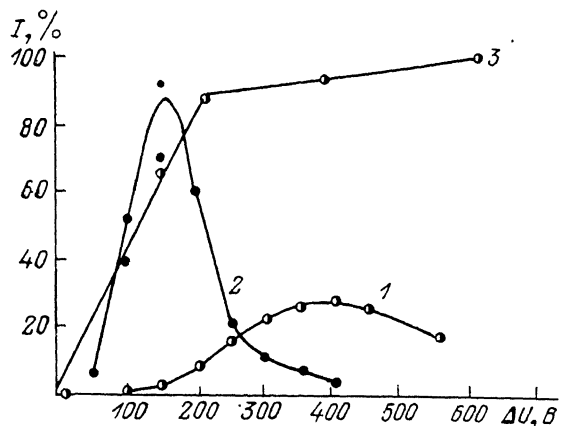


Рис. 3. Зависимость плотности «истинных» и квазимолекулярных ионов в ионном пучке от разности потенциалов ΔU .

1 — квазимолекулярный ион пептида брадикинина, $MH^+=1060$ а. е. м.; 2 — двухзарядный квазимолекулярный ион брадикинина, $MH^{2+}=530$ а. е. м.; 3 — ион рубидия Rb^{86} при распылении раствора $RbCl$ 10^{-3} моль/л.

лекулярных ионов с протоном и ионами щелочных металлов следует также, что образование иона MH^+ будет предпочтительным для молекул, имеющих большие дипольные моменты, способных удержать достаточно большое число молекул растворителя, чтобы отвести энергию связи с протоном. Такие же молекулы, как молекулы сахара, не могут удерживать большое количество молекул растворителя и, следовательно, могут образовывать в газовой фазе соединения с ионом с большим, чем у протона, ионным радиусом и меньшей энергией связи. Действительно, в экспериментах показано [6] (рис. 4), что в отличие от аминокислот и белков линии квазимолекулярных ионов сахаров в спектрах значительно более интенсивны с калием или натрием, чем с протоном.

В отличие от протонированных квазимолекулярные ионы щелочных металлов, имеющие низкие энергии связи, с большей вероятностью могут испаряться из растворов в «готовом» виде, во всяком случае образуют кластерные серии с растворителем, что продемонстрировано в спектрах (рис. 2, б, в). При увеличении ΔU кластерные серии укорачиваются, а при низких ΔU в спектре наблюдается ион $Li^+(H_2O)_5$ $m/e=96, 97$ а. е. м., который близок к оптимальному размеру для испарения из раствора в готовом виде ($n=8$, согласно макроскопической теории испарения [2]). Расхождение находится в пределах точности макроскопической модели, которая улучшается с увеличением ионного радиуса катиона (см. таблицу). Серии вида Na^+M_n (где M — молекула углевода) были обнаружены в экспериментах при значительно более высоких концентрациях, чем для аминокислот, например, $1.5 \cdot 10^{-1}$ моль/л при $M=153$ а. е. м. и $n=1-3$ (с максимальной интенсивностью при $n=2$), но в этом случае уже достаточно вероятно образование таких ассоциатов в жидкости.

На образование квазимолекулярных ионов в газовой фазе указывают также результаты измерений одно- и двухзарядных ионов (рис. 3). Поскольку двухзарядный ион в газовой фазе образуется из однозарядного, а вероятность испарения двухзарядного иона в «готовом» виде очевидным образом значительно ниже однозарядного, то более быстрое, чем для «истинного» иона рубидия, увеличение интенсивности MH^{2+} при увеличении ΔU связано с тем, что про-

тоны должны набирать необходимую для преодоления кулоновского отталкивания уже имеющегося на пептиде протона энергию в электрическом поле в расширяющейся струе, для линейного пептида брадикинина около 3—5 эВ. При дальнейшем увеличении ΔU вероятность присоединения уменьшается, так как средняя энергия протонов становится слишком большой, уменьшается интенсивность линии MH^{2+} и возрастает интенсивность MH^+ , $m/e=1060$ а. е. м. При дальнейшем увеличении электрического поля, когда описываемый «ионный источник» попадает в режим насыщения (интенсивность пика рубидия практически не меняется), интенсивность линии MH^+ проходит через максимум и начинает убывать вследствие уменьшения вероятности образования самого MH^+ и повышения вероятности диссоциативной ионизации и столкновительной диссоциации имеющегося иона MH^+ .

Сложнее обстоит дело с образованием квазимолекулярных ионов с катионами щелочных металлов (рис. 4). Наблюдающийся в эксперименте максимальный выход квазимолекулярных ионов сахаров с натрием и калием нельзя объяснить, как предполагалось в работе [16], образованием ионных комплексов

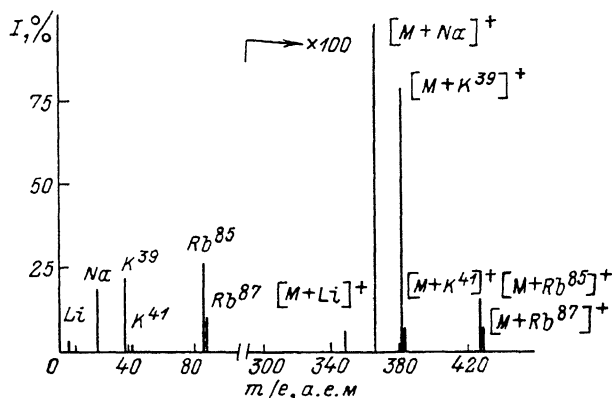


Рис. 4. Выход «истинных» и квазимолекулярных ионов щелочных металлов при распылении раствора эквимолекулярной 10^{-4} моль/л концентрации солей, концентрация ламинарибозы 10^{-4} моль/л в 50%-ном водном метаноле, $\Delta U=300$ В.

с этими катионами в растворе, обладающих повышенной стабильностью, «конкуренцией» между растворителем и растворенным веществом за протон или иными равновесными свойствами раствора. Как следует из данных таблицы, основные свойства ионов в растворе качественно верно описываются на основании электростатической теории [10]. Поэтому для катионов щелочных металлов с одинаковой конфигурацией внешних валентных электронов энергия взаимодействия в данном растворе, следовательно, равновесная концентрация ионных комплексов, монотонно убывает при увеличении ионного радиуса, т. е. при увеличении атомного номера. Время установления равновесной концентрации ионных комплексов в растворе при используемых концентрациях порядка периода соответствующих ленгмюровских колебаний на порядки величин меньше характерного времени испарения кластеров в газодинамических столкновениях в схеме (рис. 1). Таким образом, наблюдаемый эффект не может быть объяснен в рамках макроскопической модели и связан как с возможностью испарения квазимолекулярных ионов из растворов в «готовом» виде, так и с возможностью их образования в газовой фазе. Как видно на рис. 4, концентрация катионов в ионном пучке почти на два порядка выше, чем квазимолекулярных ионов. Возрастание интенсивности при увеличении массы катиона связано как с уменьшением энергии связи (см. таблицу), так и с обогащением газодинамического ионного пучка при его формировании тяжелыми частицами вследствие газодинамического разделения компонентов с разными массами, и с учетом последнего эффекта их концентрации могут быть практически одинаковы в газовой фазе [8, 13]. Относительные вероятности испарения в «готовом» виде и образования в газовой фазе зависят, следовательно, от свойства исследуемого соединения, например от уже упоминавшегося выше свойства при-

соединять молекулы растворителя. Для изучаемого соединения — ламинарибиозы — максимальный относительный выход квазимолекулярного иона наблюдался на натрии.

О возможности многократного процесса «испарение—конденсация» свидетельствует изучение энергетических распределений изотопного отношения легко испаряемого катиона рубидия (рис. 5). Уменьшение ширины энергетического распределения ионов Rb⁺ при увеличении ΔU объясняется разрушением недоиспарившихся в камере столкновений многозарядных микрокапелек и, следовательно, уменьшением вероятности распада их за скиммером на длине ускорения, что определяет ширину энергетического распределения для данного иона [4].

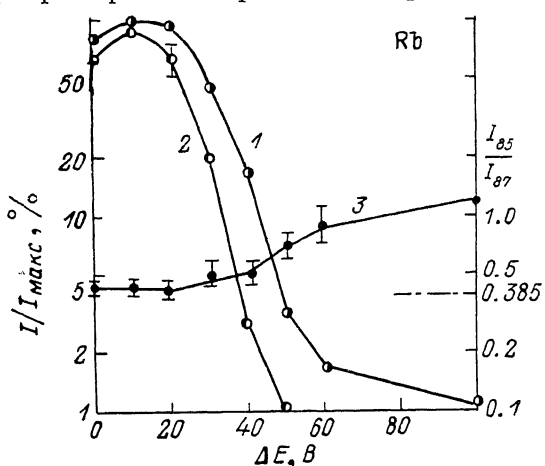
Согласно общей теории разделения, коэффициент обогащения в элементарном акте имеет порядок величины $\varepsilon_{c.m.}^+ = 1/2 (\Delta M/M)$, т. е. для рубидия около 10^{-2} . Теперь, считая, что элементарный акт разделения происходит при каждом столкновении с кластером, можно оценить минимальное значение общего числа столкновений изотопов с капелькой в газовой фазе $N_{эфф}$. Предполагая, что при расстройке спектроанализатора детектируются ионы рубидия только содержащиеся в кластерах и испаренные на длине ускорения, можно считать, что наблюдаемый эффект разделения представляет собой результирующий от последовательно проведенных элементарных актов. Тогда $N_{эфф}$ можно определить из соотношения

$$\varepsilon^+ = (\varepsilon_{c.m.}^+ + 1)^{N_{эфф}} - 1.$$

Поскольку измеренное значение ε^+ составляет 2—3 (рис. 5), то $N_{эфф} = 10^3$. Полагая вероятности конденсации при столкновении иона с кластером 1, испарения около 10^{-3} (по минимальной энергии связи в кластере, см. таблицу), долю конденсированной фазы 10^{-1} [5], получаем для общего числа столкновений ионов с кластерами N_i оценку $N_i \approx 10^7$.

Таким образом, наблюдаемые эффекты при образовании квазимолекулярных ионов, значительное число столкновений между кластерами и конденсированной фазой свидетельствуют о том, что образование в газовой фазе — эффективный канал получения квазимолекулярных ионов. Для протонированных квазимолекулярных ионов такой канал является, по-видимому, доминирующим. Для тяжелых ионов роль его резко уменьшается при увеличении массы катиона. Испарение тяжелых катионов является классическим, однако расчеты вероятностей испарения и в этом случае не могут быть проведены в макроскопическом приближении, не учитывающем оболочечную структуру ионного кластера. В заключение следует указать, что предлагаемый механизм образования квазимолекулярных ионов в газовой фазе позволяет просто объяснить сходство спектров ионов MH^+ , образующихся при казалось бы различных физически масс-спектрометрических методах «мягкой» ионизации: химической, полевой десорбции, ионизации при бомбардировке поверхности быстрыми атомами или ионами, везде протон может попадать в газовую фазу вследствие туннелирования.

Недавно была опубликована статья [17], в которой обсуждается тот же круг вопросов. Работа не содержит каких-либо положительных результатов и выводов, которые целесообразно было бы комментировать.



Rb

Рис. 5. Энергетическое распределение испаряющихся ионов рубидия, при распылении водно-метанольного раствора RbCl с концентрацией 10^{-3} моль/л.

1 — распределение иона ^{85}Rb при $\Delta U = 200$ В; 2 — при $\Delta U = 600$ В; 3 — отношение интенсивностей линий спектра $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$. Природное отношение изотопов $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb} = 0.385$.

Однако в связи с рассмотрением в работе [17] теории метода ЭРИАД целесообразно напомнить следующее. Идея метода состоит в максимально быстром испарении микрокапель раствора без повышения их температуры [8, 12, 14]. При слишком малой длине пролета капли в газе до транспортировки в вакуум испарение будет неполным, а при слишком большой произойдет значительное рассеяние испаренных ионов и малых кластеров. Для создания оптимальных с точки зрения формирования ионного пучка условий испарение, во-первых, проводится в газе при условиях, близких к свободномолекулярным, и, во-вторых, обеспечиваются условия отсутствия пара растворителя в камере столкновений, и испарение, таким образом, является неравновесным.

Авторы благодарят Н. И. Ионову, Б. А. Мамырина, Г. Е. Скворцова и других участников семинара ФТИ АН СССР им. А. Ф. Иоффе за благожелательный и полезный анализ работы.

Литература

- [1] *Chapman S.* Phys. Rev., 1938, v. 54, N 7, p. 520—533.
- [2] *Iribarne J. V., Tomson B. A.* J. Chem. Phys., 1976, v. 64, N 6, p. 2287—2294; *Ibid*, 1979, v. 71, N 11, p. 4451—4463.
- [3] *Краснов Н. В., Куснер Ю. С., Николаев В. И.* и др. ЖТФ, 1984, т. 54, № 11, с. 2212—2221.
- [4] *Александров М. Л., Галль Л. Н., Краснов Н. В.* и др. Письма ЖЭТФ, 1985, т. 41, № 5, с. 203—205.
- [5] *Evans C. A., Hendricks C. D.* Rev. Sci. Instr., 1972, v. 43, N 10, p. 1527—1530.
- [6] *Золотой Н. В., Карнов Г. В., Гальрозе В. А.* и др. ЖАХ, 1980, т. 35, № 8, с. 1461—1468.
- [7] *Куснер Ю. С., Николаев В. И., Николаев Г. Ф.* и др. Письма ЖТФ, 1981, т. 7, № 5, с. 301—308.
- [8] *Галль Л. Н., Краснов Н. В., Куснер Ю. С.* и др. ЖТФ, 1984, т. 54, № 8, с. 1559—1571.
- [9] *Dole M., Mack L. L., Henes R. L.* et al. J. Chem. Phys., 1968, v. 49, N 5, p. 2240—2249.
- [10] *Conway B. E.* Ionic Hydration in chemistry and biophysics. Amsterdam—Oxford—New York, 1981. 710 p.
- [11] *Гольданский В. И.* В мире науки, 1984, № 12, с. 56—65.
- [12] *Александров М. Л., Галль Л. Н., Краснов Н. В.* и др. ДАН СССР, 1984, т. 277, № 2, с. 379—383.
- [13] *Александров М. Л., Краснов Н. В., Куснер Ю. С.* и др. ЖТФ, 1988, т. 58, № 4, с. 792—800.
- [14] *Александров М. Л., Веренчиков А. Н., Куснер Ю. С.* и др. Письма ЖТФ, 1984, т. 10, № 5, с. 281—286.
- [15] *McLukey S. A., Onwerkckrck C. E. D., Voerboom A. J. H., Kistemaker P. G.* Intern. J. Mass-Spectr. Ion Processes, 1984, v. 59, N 1, p. 85—101.
- [16] *Александров М. Л., Галль Л. Н., Краснов Н. В.* и др. ЖАХ, 1985, т. 40, № 9, с. 1570—1580.
- [17] *Золотой Н. В., Карнов Г. В., Скурят В. Е.* ЖТФ, 1988, т. 58, № 2, с. 315—323.

Научно-техническое объединение
Институт аналитического
приборостроения АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
8 июля 1987 г.

В окончательной редакции
31 мая 1988 г.