

- [4] Зюганов А.Н., Свечников С.В. Инжекционно-контактные явления в полупроводниках. Киев. Наукова Думка, 1981. 220 С.
- [5] Saidov M.S., Shamuratov Kh.A., Kadyrov M.A., Vlaschina S.I. // Phys. Stat. Sol. 1986. V. A97. N 2. P. 347-351.

Институт полупроводников
АН УССР, Киев

Поступило в Редакцию
29 июня 1989 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 21

12 ноября 1989 г.

10; 11; 12

РЕГИСТРАЦИЯ КЛАСТЕРНЫХ ИОНОВ ВТОРИЧНО
ЭЛЕКТРОННЫМ УМНОЖИТЕЛЕМ
В МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ

Л.Н. Галль, Н.В. Коснов, Л.Р. Локшин,
А.В. Чуприков

Одним из экспериментальных методов, применяемых для исследования свойств кластеров и квазимолекулярных ионов биоорганических веществ, является масс-спектрометрический, получивший широкое применение. Для использования масс-спектрометрических данных в экспериментальной и теоретической практике необходимо исследовать различные дискриминационные эффекты, приводящие к неадекватности распределения интенсивности линий масс-спектра серий кластерных и квазимолекулярных ионов лабильных соединений их подлинному распределению в анализируемой пробе. В настоящей работе представлены результаты таких исследований при регистрации ионов вторичным электронным умножителем (ВЭУ). Измерения выполнены на масс-спектрометрической установке с источником ионов ЭРИ АД. [1-3]. В экспериментах использовались водно-метанольные растворы $NaCl$ и аминокислот: аргинина Arg , глицина Gly и лизина Lys с концентрацией $C=10^{-4}$ М. Регистрация ионов производилась поочередно на коллектор - цилиндр Фарадея ($I_{кол}$) и на ВЭУ-2А ($I_{умн}$) с динодами из Al_2O_3 [4]. Коэффициент ионно-электронной эмиссии γ с первого динода умножителя при данной энергии падающего иона можно выразить как $\gamma = \eta/\sigma^{n-1}$, где $\eta = I_{умн}/I_{кол}$ - коэффициент умножения умножителя, а σ^{n-1} - коэффициент электрон-электронной эмиссии последующих $n-1$ динодов умножителя при заданной в эксперименте разности потенциалов между динодами. Величина η для ионов N_2^+ при энергии $E_i = 6$ кэВ в эксперименте была $1.35 \cdot 10^4$, величина γ для N_2^+ при этой энергии по данным [4] составляет 0.41 электрона/ион; отсюда $\sigma^{n-1} = 3.3 \cdot 10^4$. Используя это значение σ^{n-1} , из эксперимента было найдено значение $\gamma_{H^+} = 0.46$ электрона/ион, что хорошо совпадает с данными [5] ($\gamma_{H^+} = 0.45$ электрона/ион). Во всех экспериментах определение погрешности калибровки системы регистрации проводилось по вели-

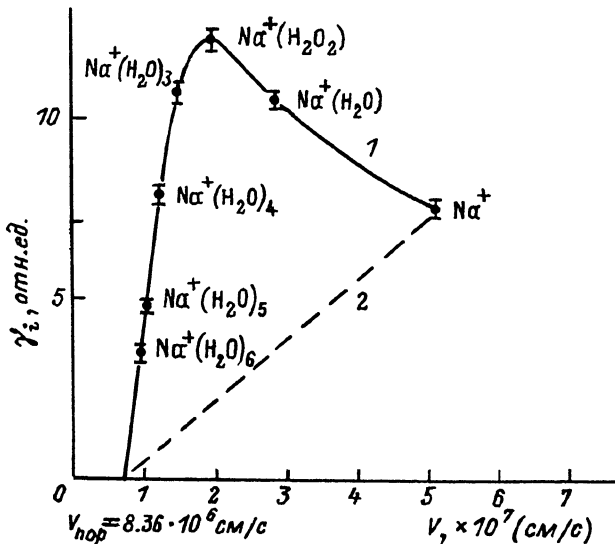


Рис. 1. Зависимость значений коэффициента γ для кластерных ионов $Na^+(H_2O)_N$ при $E_i = 6$ кэВ = const, N - число молекул воды в кластере.

чине γ_{H^+} . Разброс величин $I_{умн}$ и $I_{кол}$ в экспериментах не превышал 10 %.

Для демонстрации дискриминационных эффектов при регистрации водных кластеров щелочных металлов рассмотрим особенности вторичной эмиссии при их детектировании с помощью ВЭУ. Во всех экспериментах энергия кластеров, падающих на первый диод умножителя, $E_i = 6$ кэВ. Для кластерных ионов $Na^+(H_2O)_N$ на рис. 1 представлена зависимость $\gamma(V)$, где V - скорость кластерного иона (скорость убывает с ростом N , как \sqrt{N}). Исходя из известного принципа аддитивности [6], общий коэффициент электронной эмиссии γ_N , являющийся суммой коэффициентов всех частиц, входящих в кластер, выразим как $\gamma_N = \gamma_{Na^+} + N \cdot \gamma_{H_2O}$, где γ_{H_2O} - коэффициент электронной эмиссии, вызываемой молекулой воды. Из [7] следует, что для Na^+ и H_2O электронная эмиссия обусловлена только кинетической энергией, коэффициент $\gamma_{кин}$ является линейной функцией скорости и имеет порог (в данном эксперименте экстраполяцией получено $V_{пор} = 8.36 \cdot 10^6$ см/с). В соответствии с линейностью γ_{Na^+} будем считать, что прямая, соединяющая точку со значением γ для иона Na^+ с точкой $\gamma = 0$, определяет вклад эмиссии от Na^+ в общий коэффициент γ_N кластера при изменении его скорости. Зависимость γ_{H_2O} от скорости можно вычислить по формуле $\gamma_{H_2O} = (\gamma_N - \gamma_{Na^+}) / N$. Эта зависимость представлена на рис. 2 и в соответствии со сделанными предположениями оказалась линейной. Из рисунка также следует, что для $N = 8$ скорость кластера V становится меньше пороговой, т.е. вторичная эмиссия

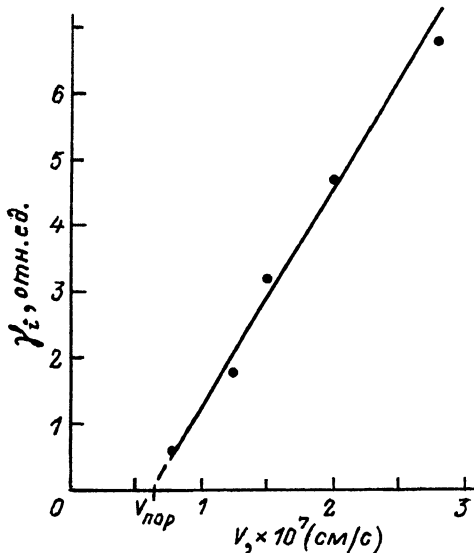


Рис. 2. Зависимость значений коэффициента $\gamma_{кин}$ для H_2O от скорости молекулы (кластера).

прекращается. Именно этим, а не отсутствием в пучке кластеров с $N > 7$, следует объяснять отсутствие в масс-спектре, зарегистрированном в данном эксперименте, кластеров с $N = 8$ и более.

Исходя из величины $V_{пор}$, определенной для кластера $Na^+(H_2O)_N$, и принимая [2], что $V_{пор}$ для всех ионов щелочных металлов одинакова, примем точку $\gamma = 0$ для Na^+ за начало кинетической эмиссии для всех щелочных ионов и определим значение N_{max} для каждой из серий кластерных ионов типа $Kat^+(H_2O)_N$, где Kat^+ — ион любого щелочного металла с массой m , из очевидного уравнения $N_{max} = 2eU/\mu V_{пор}^2 - m/\mu$, где $\mu = 18D$ — масса воды. (Так как N — целое число, полученное значение следует округлять в меньшую сторону). Полученные таким образом значения N_{max} : для Li^+ = 9, для Rb^+ = 4, для Cs^+ = 2 ($E_i = 6$ кэВ) совпали с найденными экспериментально. Совпадение экспериментальных результатов с предсказанными теоретически позволяет считать, что сложные ионные системы типа $Kat^+(H_2O)_N$ при соударении с поверхностью распадаются на составляющие их прочные частицы, индивидуально взаимодействующие с поверхностью твердого тела в соответствии с существующими теоретическими представлениями и экспериментальными данными.

При масс-спектрометрической регистрации серий протонированных кластеров воды наблюдаются протяженные серии, при определенных условиях эксперимента ограниченные лишь диапазоном масс масс-спектрометра. Экспериментальная зависимость γ_N от N для кластеров $H^+(H_2O)_N$ ($E_i = 6$ кэВ), полученная в наших экспериментах,

качественно совпадает с результатами [9]. Зависимость имеет особенность вблизи $N=10$ ($m/e = 181$, $V=8 \cdot 10^6$ см/с) – изменение наклона, легко объясняемую с точки зрения уже привлекавшегося принципа аддитивности. Действительно, в этом случае $\gamma_N = N_{кин} H_2O + \gamma_{кин} H^+ + \gamma_{потенц} H^+$ и при скорости кластера ниже пороговой электронная эмиссия определяется потенциальным вырыванием электронов при соударении протона с поверхностью динода, практически не зависящим от энергии протона. Таким образом, протонированные кластеры воды при взаимодействии с поверхностью твердого тела, также как кластеры щелочных металлов, ведут себя в соответствии с теоретическими представлениями.

Исходя из рассмотренной зависимости γ_N для водных кластеров, можно предположить, что аналогично будут вести себя и протонированные кластерные ионы других молекул, например, аминокислот. Однако зависимость γ от молекулярной массы для квазимолекулярных протонированных ионов аминокислот в диапазоне масс от 75 ($GlyH^+$) до 205 ($TryH^+$) имеет выраженный линейный характер (для воды этот диапазон масс соответствует $N=4-12$), что может рассматриваться как свидетельство кинетического механизма электронной эмиссии во всем рассмотренном диапазоне масс. Тогда следует предположить, что заряд квазимолекулярного протонированного иона делокализован на атомах аминокислоты, которая при этом ведет себя как катион, а не как нейтральная молекула, так что полный коэффициент электронной эмиссии имеет вид: $\gamma_N = \gamma_{кин} MH^+ + \gamma_{кин} H_2O$. Это предположение было проверено экспериментально при измерении кластерных серий воды типа $(MH)^+(H_2O)_N$ с головными квазимолекулярными ионами MH^+ аминокислот: аргинина Arg , лизина Lys и глицина Gly . Исходя из величины $N_{max}=3$, экспериментально полученной для водного кластера аргинина, определена пороговая скорость кинетической эмиссии $V_{пор} = 7.5 \cdot 10^6$ см/с. Считая, как и для кластеров щелочных металлов, что пороговая скорость одинакова для всех кластеров одного вида, вычислим значения N_{max} для водных кластеров лизина и глицина. Они получились, соответственно, 4 и 8, что и было зафиксировано в эксперименте.

Таким образом, можно считать, что распределение кластерных серий типа $(MH)^+(H_2O)_N$ по размерам, регистрируемых в масс-спектрометрическом эксперименте, определяется пороговыми процессами, происходящими на поверхности первого динода ВЭУ, используемого при детектировании.

Ситуация радикально меняется, если регистрируемый с помощью ВЭУ кластерный протонированный ион аминокислоты не содержит молекул воды. Например, кластер $H^+(Arg)_N$ при энергии $E_i = 6$ кэВ регистрируется для $N=4$ (масса кластера 697 Д, что соответствует скорости $V=4.1 \cdot 10^6$ см/с). В этом случае, очевидно, следует считать, что заряд локализован на протоне и что наблюдаемая электронная эмиссия имеет место в результате потенциального вырывания электронов и распределение кластерных серий по размерам не ограничивается процессами, происходящими на ВЭУ.

Таким образом, при регистрации масс-спектров сложных кластерных и квазимолекулярных ионов с помощью ВЭУ или любого другого конвертирующего устройства для правильной интерпретации результатов следует учитывать особенности электронной эмиссии. Кроме того, исследования такого рода могут дать новые сведения о локализации заряда в детектируемых ионах.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В., Николаев В.И., Павленко В.А., Шкуров В.А. // ДАН СССР. 1984. Т. 277. № 2. С. 379-383.
- [2] Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В., Николаев В.И., Шкуров В.А. // ЖАХ. 1984. Т. 40. № 6. С. 1160-1172.
- [3] Галль Л.Н., Веренчиков А.Н., Краснов Н.В., Чуприков А.В., Шкуров В.А., Бабаин В.А., Шадрин А.Ю. В сб.: Научное приборостроение. Л.: Наука, 1988. С. 16-23.
- [4] Айбунд М.Р., Поленов Б.В. Вторично-электронные умножители открытого типа и их применение. М.: Энергоиздат, 1981. 210 с.
- [5] Weuhler R.J., Friedman L. // Int. J. Mass Spect. Ion Phys. 1977. V. 23. N 2. P. 81-97.
- [6] Петров Н.Н., Дорожкин А.А. // ФТТ. 1961. Т. 3. С. 53-56.
- [7] Арифов У.А. Взаимодействие атомных частиц с поверхностью твердого тела. М.: Наука, 1968. 159 с.
- [8] Кишеневский Л.М., Парилис Э.С. // ФТТ. 1961. Т. 3. С. 1219-1223.
- [9] Николаев Е.Н., Ганцирев Г.Д., Сарачев В.А. // ЖТФ. 1978. Т. 48. № 2. С. 406-408.

Поступило в Редакцию
30 июня 1989 г.