

Регистрация кластерных ионов вторично-электронным умножителем. Часть II. Особенности детектирования кластерных ионов неорганических и биорганических веществ. Экспериментальные результаты / Л.Н. Галль, Н.В. Краснов // Научное приборостроение . — 1991. — Т. 1. — № 2. — С. 58-75.

Приведены экспериментальные результаты определения зависимости коэффициента ион-электронной эмиссии от скорости, падающего на первый диод вторично-электронного умножителя, кластерного иона типа  $H^+(H_2O)_N$ ,  $Na^+(H_2O)_N$ ,  $Ca^{2+}(H_2O)_N$ ,  $MN^+(H_2O)_N$ ,  $MN^+$ ,  $MCat^+$ , где M — молекула аминокислоты или сахарозы. Проведено сравнение полученных результатов с описанными в литературе для многоатомных ионов. Для интерпретации результатов использован принцип аддитивности. Выведено аналитическое выражение для определения максимального числа молекул воды в кластерном ионе типа  $Ca^{2+}(H_2O)_N$ , которое может быть зарегистрировано в эксперименте при помощи вторично-электронного умножителя для известных условий. Библиография. — 33 назв. Иллюстрации. — 7. Таблицы. — 2.

9. *Ramesh Baby S.* Determination of surface tension of liquid using pendent drop profiles at conical tips // *J. Phys. Chem.* — 1986. — V. 90. — P. 4337-4340.

10. *Илларионов В.Е., Коганов Б.М.* О механизме роста и отрыва осесимметричных капель и газовых пузырей // *ИФЖ.* — 1984. — Т. 46. — № 5. — С. 724-729.

11. *Колесниченко А.Ф., Казачков И.В., Водянюк В.О., Лысак Н.В.* Капиллярные МГД течения со свободными границами. — Киев: Наукова Думка, 1988. — 176 с.

12. *Земсков А.А., Ширяева С.О., Григорьев А.И.* К механизму отрыва капли от капилляра: Тез. докл. Всес. конф. / Моск. энерг. ин-т, 1988. — С. 58-60.

13. *Григорьев А.И., Земсков А.А., Ширяева С.О.* Гидродинамическая спецфизика отрыва капли от капилляра: Сб. Электрокаплевоструйная технология в реализации программы „Интенсификация-90“. — Л.: Знание, 1989. — С. 67-73.

*Рукопись поступила 03.12.9*

**Л.Н.Галль, Н.В.Краснов**

*(Институт аналитического приборостроения АН СССР,  
Ленинград)*

## **РЕГИСТРАЦИЯ КЛАСТЕРНЫХ ИОНОВ ВТОРИЧНО-ЭЛЕКТРОННЫМ УМНОЖИТЕЛЕМ**

### **Часть II. ОСОБЕННОСТИ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ КЛАСТЕРНЫХ ИОНОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И БИООРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ\***

#### **Регистрация водных кластеров щелочных металлов**

При регистрации молекулярных ионов с малым числом атомных частиц было показано, что коэффициент ионно-электронной эмиссии металлических образцов обладает свойством аддитивности [1, 2]. Новые представления о взаимодействии ионов с поверхностью, а также возможности их регистрации с помощью ВЭУ могут быть получены, если применить свойство аддитивности к таким сложным объектам, как кластеры.

\* Авторы выражают благодарность И.А. Водоватову, Ю.К. Голикову, А.А. Дорожину, Э.Я. Зандбергу, Н.И. Ионову, Л.М. Кишиневскому, Ю.С. Куснеру, Б.А. Мамырину, В.И. Николаеву, У.Х. Расулеву, А.Я. Тонтегоде за поддержку и многочисленные обсуждения.

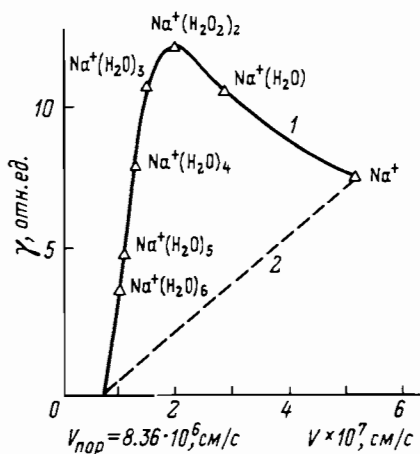


Рис 1. Зависимость величины коэффициента  $\gamma$  для кластерных ионов  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_N$

Рассмотрим возможности регистрации с помощью ВЭУ водных кластеров щелочных металлов. В эксперименте кластеры получали методом экстракции из водно-метанольных растворов солей этих металлов на установке.\* Исходная концентрация каждой соли в растворе их смеси  $C = 10^{-4}$  М.

Результаты измерения зависимости  $\gamma$  для кластерных ионов  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_N$ , взаимодействующих с поверхностью первого динода умножителя с энергией  $E = 6$  кэВ = const, представлены на рис. 1 в координатах  $\gamma, V$  где  $V$  — скорость иона,  $N$  — число молекул воды в кластере. Методической особенностью использования кластерных ионов является возможность изменять скорость иона путем изменения числа нейтральных атомов (молекул) в кластере при его неизменной кинетической энергии. Так, при увеличении числа нейтральных молекул воды в рассматриваемом кластере  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_N$  происходит дискретное уменьшение его скорости. Исходя из принципа аддитивности, предположим, что ион натрия и каждая из молекул воды, входящих в кластер, при взаимодействии с первым динодом ведут себя как независимые частицы, вызывающие электронную эмиссию по соответствующим законам, причем общий коэффициент

\* Галль Л.Н., Краснов Н.В. / Регистрация кластерных ионов воды вторично-электронным умножителем. Ч. I. Общие представления о взаимодействии ионов с поверхностью твердого тела. Методика масс-спектрометрического эксперимента по определению коэффициента ион-электронной эмиссии // Научное приборостроение. — 1991. — Т. I. — № 1. — С. 31.

Таблица 1

$N$	$E(\text{Na}^+)$ , эВ	$E(\text{Na}^+) \cdot 10^7$ см/с	$E(\text{H}_2\text{O})$ , эВ	$V(\text{H}_2\text{O}) \cdot 10^7$ см/с
0	6000	2.24	—	—
1	3340	1.67	2260	1.67
2	2338	1.40	1831	1.40
3	1790	1.22	1403	1.22
4	1456	1.10	1136	1.10
5	1217	1.00	957	1.00
6	1145	0.98	810	0.98
7	990	0.91	716	0.91

является суммой коэффициентов всех частиц, входящих в кластер. Из простого соотношения

$$\begin{aligned} MV^2/2 &= 2eU. \\ M &= m + N\mu, \end{aligned}$$

где  $m = 23\text{Da}$  — масса иона  $\text{Na}^+$ , а  $\mu = 18\text{Da}$  — масса молекулы воды  $\text{H}_2\text{O}$ , следует, что при постоянной энергии кластерного иона  $E = eU = \text{const}$  величина энергии, приходящаяся на каждую частицу в кластере, различна и уменьшается при увеличении  $N$ . В табл. 1 приведены значения энергий и скоростей частиц, входящих в кластер, в зависимости от  $N$  при постоянной кинетической энергии  $E = 6$  кэВ.

Из рис. 1 и табл. 1 видно, что в условиях данного эксперимента коэффициент  $\gamma$  имеет максимум при скорости  $V = = 1.4 \cdot 10^7$  см/с (т.е. для иона  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_N$ ). Используя принцип аддитивности, представим коэффициент ионно-электронной эмиссии  $\gamma$  для кластера  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_N$  в виде:

$$\gamma_N = \gamma_{\text{Na}^+} + N \gamma_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (1)$$

где  $\gamma_N = \gamma(N) |_{E = \text{const}}$  — суммарный коэффициент ионно-электронной эмиссии кластера при постоянной кинетической энергии  $E = \text{const}$ ,  $\gamma_{\text{Na}^+} = \gamma_{\text{Na}^+}(N)$  — коэффициент ионно-электронной эмиссии для иона  $\text{Na}^+$  при скорости кластера, соответствующей величине  $N$ ,  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = \gamma_{\text{H}_2\text{O}}(N)$  — коэффициент „молекуло-электронной“ эмиссии, вызываемой нейтральной молекулой воды при той же величине скорости. При этом, как следует из работ [3, 4], и для  $\text{Na}^+$  и для  $\text{H}_2\text{O}$ , электронная эмиссия обусловлена кинетическим механизмом, прекращающимся при скоростях ниже пороговой. Согласно [5] можно с большой достоверностью считать, что для иона  $\text{Na}^+$  зависимость  $\gamma =$

$= \gamma_{\text{Na}^+ \text{кин}}$  является линейной функцией от скорости. Согласно [4] можно то же считать и для нейтральных молекул воды. Экстраполируя зависимость  $\gamma$  для кластера  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_N$  до  $\gamma = 0$ , получим значение пороговой скорости  $V_{\text{пор}} = 8.36 \cdot 10^6$  см/с. Соединим на рис. 1 пунктирной линией точку  $\gamma$  для  $\text{Na}^+$  с точкой  $\gamma = 0$  и будем считать, что эта прямая определяет вклад  $\gamma_{\text{Na}^+}$  в общий коэффициент кластера при изменении скорости (числа  $N$ ) кластера. Тогда из выражения (1) легко получить зависимость  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  от скорости молекулы:

$$\gamma_{\text{H}_2} = (\gamma_N - \gamma_{\text{Na}^+(N)})/N.$$

Эта зависимость представлена на рис. 2 и в соответствии со сделанными предположениями является линейной. Найденные из величины пороговой скорости величины пороговых энергий для иона натрия:  $E(\text{Na}^+) = 910$  эВ и для молекулы воды:  $E(\text{H}_2\text{O}) = 660$  эВ также близки к  $E_{\text{пор}} \sim 700$  эВ, определяющей, согласно работам [4, 6], начало действия механизма кинетического выбивания электронов как для ионов, так и для нейтралей. Из рис. 2 следует также, что для  $N = 8$  скорость кластера  $V$  становится меньше пороговой, т.е. электронная эмиссия прекращается. Именно этим, а не отсутствием в пучке кластеров с  $N > 7$ , следует объяснять отсутствие в масс-спектре, зарегистрированном в данном эксперименте, кластеров  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_N$  с  $N = 8$  и более.

Аналогично, как и для кластера  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_N$ , проведем определение  $N_{\text{max}}$  для кластеров вида  $\text{Cat}^+(\text{H}_2\text{O})_N$ , где  $\text{Cat}^+$  — ион любого щелочного металла. По описанной выше методике при  $E = 6$  кэВ были измерены значения  $\gamma$  для  ${}^7\text{Li}^+$ ,  ${}^{40}\text{K}^+$ ,  ${}^{84}\text{Rb}^+$ ,  ${}^{133}\text{Cs}^+$ , представленные на рис. 3. Исходя из величины пороговой скорости, определенной для кластера  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_N$  и полагая, что пороговые скорости для всех ионов щелочных металлов одинаковы, примем точку  $\gamma = 0$  для  $\text{Na}^+$  за начало кинетической эмиссии для всех щелочных ионов [6]. Отсюда по описанной ранее методике можно найти зависимость от скорости для всех ионов щелочных металлов. Зная  $V_{\text{пор}}$ , можно также найти значение  $N_{\text{max}}$  для каждой серии кластерных ионов типа  $\text{Cat}^+(\text{H}_2\text{O})_N$  из очевидного уравнения:

$$N_{\text{max}} = (2eU - mV_{\text{пор}}^2) / \mu V_{\text{пор}}^2. \quad (2)$$

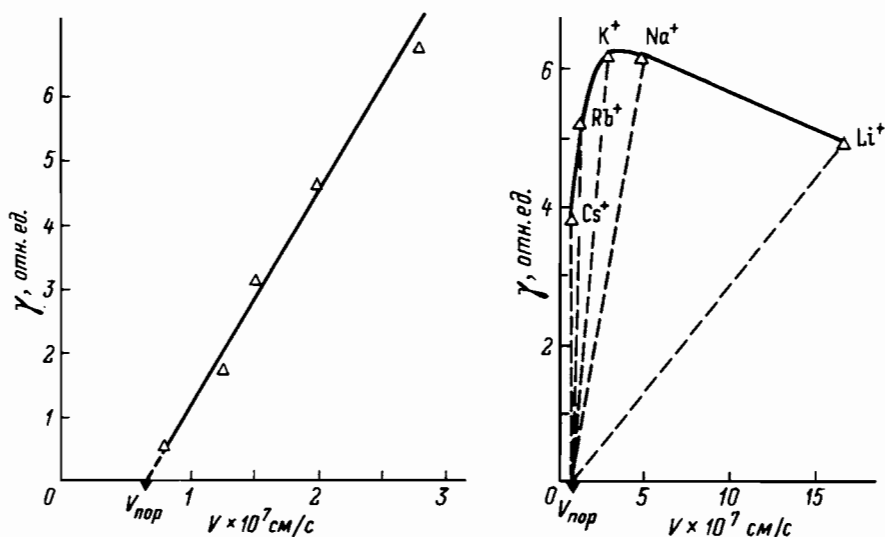


Рис. 2. Зависимость величины коэффициента  $\gamma_{кин}$  для  $H_2O$  от скорости молекулы

Рис. 3. Зависимость значений  $\gamma_{кин}$  от скорости для ионов щелочных металлов

При этом нужно учитывать, что, так как  $N$  — целое число, значение, полученное из формулы (2), следует округлять в меньшую сторону. Полученные таким способом для  $E = 6$  кэВ значения  $N_{max}$  для  $Li^+$  — 9, для  $K^+$  — 7, для  $Rb^+$  — 4, для  $Cs^+$  — 2 совпали с найденными экспериментально. Найденные величины  $\gamma$  для щелочных металлов (см. рис. 3) могут быть использованы для коррекции результатов при количественном исследовании солей этих металлов. Действительно, принимая  $\gamma_{Na^+} = 1$ , получим  $\gamma_{Li^+} : \gamma_{Na^+} : \gamma_{K^+} : \gamma_{Rb^+} : \gamma_{Cs^+} = 0.8 : 1 : 1 : 0.84 : 0.62$ , что следует учитывать при обработке соответствующих масс-спектров.

Полученное совпадение экспериментальных и теоретических результатов позволяет считать, что сложные ионные системы типа  $Cat^+(H_2O)_N$  при соударении с поверхностью распадаются на составляющие их частицы, индивидуально взаимодействующие с твердым телом в соответствии с существующими представлениями и экспериментальными данными [7-10].

Некоторое различие в величине  $V_{пор}$ , полученное в эксперименте для ионов инертных газов и для кластеров типа  $Cat^+(H_2O)_N$  может быть связано с тем, что, поскольку эти из-

мерения проводились на разных установках и состояние поверхности первого диода умножителя (в обоих случаях — ВЭУ-2А) не контролировалось, состояние этой поверхности могло быть различным. В соответствии с работой [11] эмиссия под действием ионов средних энергий в значительной мере определяется адсорбированным на поверхности твердого тела слоем молекул остаточного газа.

### Неклассические случаи регистрации кластеров щелочных металлов

В свете изложенных выше представлений о возможности регистрации кластерных ионов при увеличении числа нейтральных молекул, входящих в кластер, аномальной является регистрация больших по массе кластеров типа  $\text{Cat}^+(\text{CatHal})_N$ , где Hal — атом галогена. Действительно, в работе [12] приведены результаты регистрации кластеров  $\text{Li}^+(\text{LiI})_N$  с  $N_{\max} = 2$  ( $m/e = 275$ ),  $\text{Na}^+(\text{NaI})_N$  с  $N_{\max} = 22$  ( $m/e = 3323$ ),  $\text{K}^+(\text{KI})_N$  с  $N_{\max} = 22$  ( $m/e = 3693$ ),  $\text{Rb}^+(\text{RbI})_N$  с  $N_{\max} = 16$  ( $m/e = 3477$ ),  $\text{Cs}^+(\text{CsI})_N$  с  $N_{\max} = 19$  ( $m/e = 5073$ ) при постоянной для всех кластерных ионов энергии взаимодействия с поверхностью первого диода умножителя  $E = 4.3$  кэВ. В эксперименте использовался умножитель с непрерывными диодами из активированного свинцового стекла [13]. Оценка величины пороговой скорости  $V_{\text{пор}}$  для кластерных ионов, исследованных в работе [2], дает следующие величины: для  $\text{Li}^+$   $V_{\text{пор}} = 4.8 \cdot 10^6$  см/с, для  $\text{Na}^+$   $V_{\text{пор}} = 1.56 \cdot 10^6$  см/с, для  $\text{K}^+$   $V_{\text{пор}} = 1.48 \cdot 10^6$  см/с, для  $\text{Rb}^+$   $V_{\text{пор}} = 1.52 \cdot 10^6$  см/с, для  $\text{Cs}^+$   $V_{\text{пор}} = 1.26 \cdot 10^6$  см/с. Как видно, эти значения пороговой скорости для всех исследованных кластеров ниже значений  $V_{\text{пор}}$ , полученной как теоретически [6, 14], так и экспериментально, как в настоящей статье, так и в работе [4]. Для того, чтобы эмиссию электронов при регистрации этих кластеров можно было бы отнести к „классическому“ кинетическому выбиванию ( $V_{\text{пор}} \approx 8.36 \times 10^6$  см/с) кластерные ионы исследованных [12] составов и масс должны были бы быть ускорены до 10, 120, 134, 126 и 184 кэВ, соответственно.

Аналогичные отклонения от „классического“ кинетического механизма образования электронов наблюдаются при анализе результатов, приведенных в работе [15], а именно  $[\text{Cat}(\text{CatHal})_N]^+$ , но при этом в состав изучаемых кластеров входил весь ряд галогенов: F, Cl, Br, I (см. табл. 2). Энергия

взаимодействия кластерного иона того или иного типа с детектором при их регистрации несколько изменялась, но была меньше 12 кэВ.

Исходя из „классических“ соображений для возможности регистрации кластерного иона, например,  $[\text{Cs}(\text{CsI})_N]^+$  при  $N = 9$  энергия иона  $E$  должна быть порядка 42 кэВ, для кластера  $[\text{Na}(\text{NaI})_N]^+$  при  $N = 23$   $E$  должна быть порядка 17 кэВ и т.д., что во всех случаях существенно больше их энергии в эксперименте.

Наблюдаемая модификация механизма ионно-электронной эмиссии может быть связана со сложной структурой кластерного иона, приводящей к делокализации заряда на  $\text{Cat}^+$  (за счет молекул галогенидов щелочных металлов), способных изменять электронную плотность ионизованного атома с изменением его свойств в сторону „инертности“ и придания ему некоторых переходных свойств, вызывающих появление механизма „потенциального“ вырывания электронов. Хорошо известно, что у молекул галогенидов щелочных металлов происходит изменение типа орбиталей атома металла, связанного с галогеном, заключающееся в переходе от  $sp$ -типа к  $sd$ -типу по мере возрастания порядкового номера элемента и электроотрицательности лиганда [16]. Это представление подтверждается приведенными экспериментальными фактами. Действительно, регистрация кластерных ионов, содержащих ион лития  $\text{Li}^+$  в кластерах типа  $\text{Cat}^+(\text{CatHal})_N$ , наименее отличается от „классических“ представлений по сравнению с ионными кластерами других щелочных металлов, видимо, благодаря слабой делокализации заряда. Если же ион образует кластер типа  $\text{Met}_N^+$ , где  $\text{Met}_{N-1}$  — атомы металла одного сорта с ионом  $\text{Met}^+$ , пороговая скорость и энергия, требуемые для его регистрации, хорошо согласуются с „классической“ моделью кинетической эмиссии. Например [17],  $V_{\text{порNb}_N^+} \approx V_{\text{порV}_N^+} = 4.3 \cdot 10^6$  см/с в диапазоне энергий  $E = 12.5 - 25.0$  кэВ.

Таблица 2

Cat	Hal			
	F	Cl	Br	I
Li	5	4	-	-
Na	23	10	13	13
K	13	8	13	14
Rb	13	13	13	12
Cs	17	21	11	9



Можно рассматривать и альтернативное предположение о механизме эмиссии электронов при взаимодействии сложных кластерных ионов с твердым телом. В работе [18] отмечалась различная кристаллическая структура эпитаксиальных пленок, полученных методом кластерной эпитаксии, в зависимости от величины энергии взаимодействия кластерного иона с подложкой. Энергия взаимодействия варьировалась от нескольких сотен вольт до 8 кэВ, число атомов металла в кластере — до нескольких сотен. Эти экспериментальные результаты свидетельствуют о перестройке кристаллической структуры кластера в зависимости от энергии его взаимодействия с поверхностью твердого тела. Если при такой перестройке происходит не только выделение энергии, но и эмиссия частиц, например, электронов (экзоэмиссия), эти электроны могут быть далее умножены в электронном умножителе и приведут к регистрации масс-спектров кластерных ионов при условиях, необъяснимых с точки зрения „классической“ теории.

В связи с отмеченными особенностями регистрации щелочно-галоидных кластерных ионов необходимо обратить внимание на выводы, приведенные в работе [19], касающиеся электронных процессов. При переходе от металлических мишеней к полупроводниковым сами электронные процессы существенно не изменяются. Однако облучение ионами диэлектрических образцов с ионным характером связи (щелочно-галоидные кристаллы) характеризуется некоторыми особенностями в выбивании электронов. При изучении кинетического выбивания с диэлектриков типа щелочно-галоидных кристаллов было обнаружено, что интенсивность их ионно-электронной эмиссии может быть много больше, чем у металлов, причем заметно снижается и пороговая энергия. В работе [20] представлены сведения о выбивании электронов из кристалла KBr ионами аргона и калия с энергией до 600 эВ (в этой области энергий ионов для металлических мишеней наблюдается лишь потенциальное вырывание). По-видимому, здесь нейтрализация иона происходит при более тесном сближении первичной частицы с ионами кристалла, чем при бомбардировке металлов, что приводит к более сильной зависимости явлений от кинетической энергии и попросту не дает возможности расчленить наблюдаемую эмиссию на потенциальную и кинетическую. Фактически это расчленение возможно лишь тогда, когда процессы, приводящие к потенциальному вырыванию и кинетическому выбиванию, разделены во времени, как это имеет место при облучении медленными ионами металлических и полупроводниковых мишеней; сначала, на расстояниях от поверхности, равных нескольким десяткам нанометра, происходит оже-нейтрализация ионов и в вакууме оказываются электроны, образующие „потенциальную“ эмиссию, а затем, уже при тесных столкновениях первичных частиц, теперь уже нейтральных, с отдельными частицами твердого тела, совершается выбивание электронов, появление которых приписывается механизму кинетического выбивания.

Регистрация кластерных ионов воды типа  $H^+(H_2O)_N$ . В отличие от кластерных ионов воды с катионом — щелочным металлом, протонированные кластерные ионы воды регистрируются в исключительно широком диапазоне масс. В нашей экспериментальной установке величина  $N$  ограничивалась только диапазоном масс прибора, т.е. 1500 Да).

Результаты исследования зависимости коэффициента  $\gamma$  для кластерных ионов  $H^+(H_2O)_N$  взаимодействующих с поверхностью первого динода умножителя с энергией  $E = 6$  кэВ, представлены на рис. 4 в координатах  $\gamma$ ,  $N$ , где  $N$  — число нейтральных молекул воды, входящих в состав кластера, а максимальное значение  $N$ , зарегистрированное в эксперименте, равно 46. Как и раньше, коэффициент  $\gamma$  для кластерных ионов такого типа представим, с учетом аддитивности, как в работе [2]:

$$\gamma = N\gamma_{H_2O_{кин}} + \gamma_{H^+_{кин}} + \gamma_{H^+_{пот}} \quad (3)$$

Выражение (3) учитывает тот факт, что ионно-электронная эмиссия, вызываемая ионом  $H^+$ , происходит и по кинетическому, и по потенциальному механизму. При интерпретации экспериментальных результатов с помощью (3) будем учитывать, что в исследуемом диапазоне скоростей при скорости, больше пороговой,  $\gamma_{H_2O_{кин}} > 0$  и  $\gamma_{H^+_{кин}} > 0$  и линейно зависят от скорости. При  $V < V_{пор}$  кинетическая эмиссия отсутствует и вторичная эмиссия определяется величиной  $\gamma_{H^+_{пот}} = 0$  и мало изменяется при изменении скорости [3, 4].

Аналогично расчетам, проведенным для кластерных ионов  $Na^+(H_2O)_N$  нетрудно найти для данных условий эксперимента, что кластерный ион  $H^+(H_2O)_N$  при  $N = 10$  ( $m/e = 181$ ) обладает скоростью  $V = 8.0 \cdot 10^6$  см/с. Это значение скорости близко к ранее полученному значению  $V_{пор} = 8.36 \cdot 10^6$  см/с. Таким образом, ионно-электронная эмиссия при  $N > 10$  определяется потенциальной эмиссией под воздействием протона  $H^+$  и, в полном соответствии с работами [4, 5], слабо изменяется в широком диапазоне скоростей. При скоростях, выше пороговой, т.е. при  $N < 10$ , можно, используя методику, приведенную в предыдущем разделе, показать, что  $\gamma_{H_2O_{кин}}$  линейно зависит от скорости, что совпадает с „классическими“ представлениями о кинетической вторичной эмиссии.

„Неклассическая“ область. На рис. 5 представлена зависимость  $\gamma$  для  $N > 10$ , т.е. когда  $\gamma = \gamma_{H^+_{пот}}$ . Из рисунка видно, что в описываемом эксперименте эта зависимость имеет

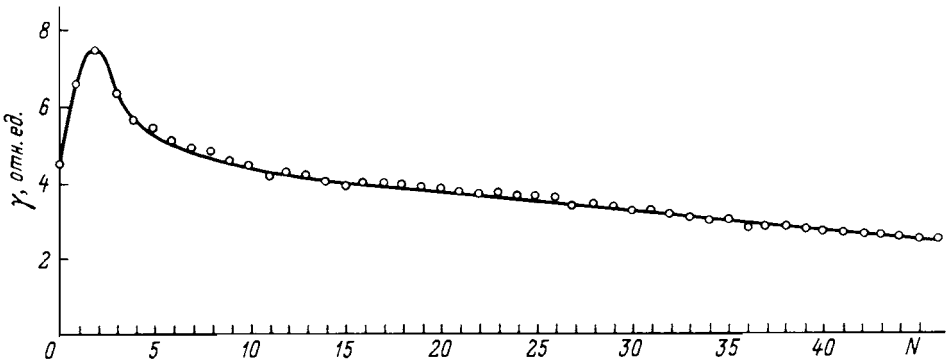


Рис. 4. Зависимость коэффициента  $\gamma$  для кластерных ионов  $H^+(H_2O)_N$  от  $N$

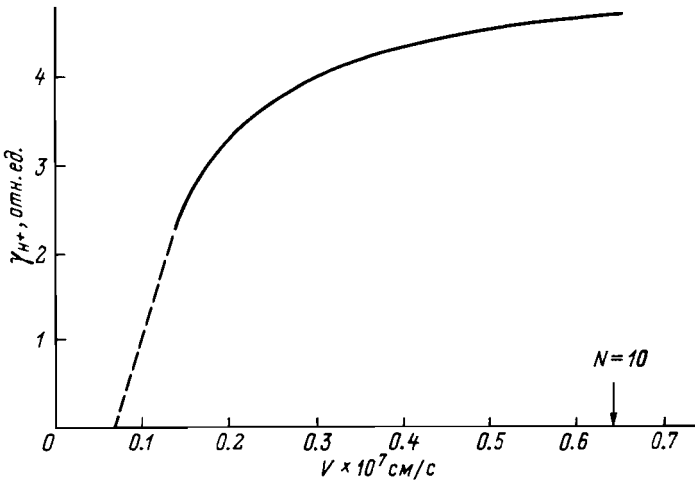


Рис. 5. Зависимость коэффициента  $\gamma$  от скорости кластерных ионов  $H^+(H_2O)_N$  для  $10 < N < 46$

крутой спад в области скорости  $V = 6.3 \cdot 10^6$  см/с, т.е. при энергии порядка 21 эВ, приходящейся на протон, входящий в состав кластера  $H^+(H_2O)_N$  при  $N = 16$ . Экстраполируя  $\gamma$  до  $\gamma = 0$ , получаем значение второй пороговой скорости, при которой регистрация кластерной серии прекращается,  $V_{2\text{пор}} = 2.6 \cdot 10^6$  см/с, которое достаточно хорошо согласуется со значением  $V_{2\text{пор}} = 2.3 \cdot 10^6$  см/с, полученным в [21] для кластерных ионов воды с  $m/e = 2.2 \cdot 10^4$  при их взаимодействии с

$Al_2O_3$  динодом. Кроме того, необходимо отметить, что для кластерных ионов воды в работе [22] получены различные значения  $V_{2пор}$  в зависимости от условий эксперимента. Так, для кластерных ионов с  $m/e = 5.76 \cdot 10^3$  при измерении зависимости  $\gamma$  от энергии в диапазоне от 49.7 до 257 кэВ экстраполяцией получено значение второй пороговой скорости  $V_{2пор} = (8 - 9) \cdot 10^4$  см/с, а для кластеров с  $m/e = 2.66 \cdot 10^4$  и  $m/e = 5.96 \cdot 10^4$  получено  $V_{2пор} \sim 1.7 \cdot 10^6$  см/с при экстраполяции зависимости  $\gamma(E)$  в диапазоне энергий ионов от 108 до 234 кэВ. Для  $m/e = 6 \cdot 10^4$  получено  $V_{2пор} = 1.8 \cdot 10^6$  см/с при энергии ионов 100 кэВ. В [23] также экстраполяцией получено, что  $V_{2пор} = 4.5 \cdot 10^6$  см/с для кластерных ионов воды с  $m/e < 10^3$ .

Из сравнения приведенных результатов видно, что экспериментально полученные значения  $V_{2пор}$  имеют существенный разброс, что, по-видимому, связано со сложными процессами на поверхности твердого тела, влияющими на эффект потенциальной электронной эмиссии при малых скоростях кластеров, когда состояние поверхности является определяющим. Однако в области скоростей от  $V_{2пор}$ , когда  $\gamma_{пот}$  меняется мало (потенциальная эмиссия), регистрируемое распределение кластеров по размеру, по-видимому, отражает их реальное распределение по размеру в условиях эксперимента. Регистрация протяженных распределений характерна для случаев с выраженной потенциальной эмиссией. Так, при исследовании свойств кластерных ионов  $He_N^+$  [24] с использованием времяпролетного масс-спектрометра был зарегистрирован масс-спектр кластеров ксенона с  $N_{max} = 177$  при энергии взаимодействия с медной пластиной 7 кэВ [25]; при этом легко подсчитать, что, начиная с  $N = 2$ , скорость кластера  $He_N^+$  была меньше чем  $8 \cdot 10^6$  см/с, т.е. вторичные электроны образовывались по потенциальному механизму.

При потенциальной электронной эмиссии происходит рекомбинация свободного состояния иона с электроном мишени и вырывание электрона из мишени за счет энергии, высвободившейся при рекомбинации. Если подобная рекомбинация происходит в случае кластеров, то, согласно [23], можно предположить, что существование и величина второй пороговой скорости, представленной на рис. 5, и ее зависимость от размера и состава кластеров, может дать информацию о вероятности прохождения электронов через сольватные оболочки ионов, которая крайне важна для понимания процессов рекомбинации ионов в жидкостях и туннелирования электронов. В связи с этим измерение коэффициентов эмиссии электронов при малых скоростях кластерных ионов может представлять самостоятельный интерес. Кроме того, необходимо отметить результаты, получен-

ные в работе [26], при исследовании процессов регистрации кластеров  $(CO_2)_N^+$  вторично-электронным умножителем с использованием метода задерживающего потенциала для определения  $\gamma(N)$  первого динода. В работе получена квадратичная зависимость  $\gamma$  от скорости, начиная с некоторой пороговой скорости  $V = 1.2 \cdot 10^6$  см/с, что характерно для кинетического механизма эмиссии [6].

### Особенности детектирования ионов биоорганических молекул

**Аминокислоты.** Развитие „мягких“ методов ионизации, таких как FAB, SIMS [27] и уже выше описанный, ЭРИАД, позволяющих получать ионы труднолетучих и нелетучих лабильных соединений (в том числе биополимеров), а также их многочисленных модификаций, наряду с проблемами, связанными с появлением нового объекта масс-спектрометрических исследований — сверхтяжелых ионов с массой в десятки и сотни тысяч дальтон, поставила и многочисленные проблемы, связанные с их детектированием. Для детектирования сверхтяжелых ионов в современные приборы вводятся оригинальные детекторы, основная цель которых — обеспечить электрическую регистрацию ионов. Между тем, прямая регистрация таких ионов с помощью ВЭУ или любых конверторных систем, в которых используется эффект ионно-электронной эмиссии, может дать дополнительные сведения о структуре и свойствах исследуемых ионов, если исследовать закономерности процессов регистрации.

На рис. 6 приведена зависимость  $\gamma$  от массы квазимолекулярных ионов аминокислот при  $E = 6$  кэВ, постоянной для всех ионов. Измерялись значения  $\gamma$  для 12 аминокислот:  $GlyH^+$  с  $m/e = 75$ ,  $AlaH^+$  с  $m/e = 90$ ,  $ProH^+$  с  $m/e = 116$ ,  $ValH^+$  с  $m/e = 118$ ,  $ThrH^+$  с  $m/e = 120$ ,  $CysH^+$  с  $m/e = 122$ ,  $OrnH^+$  с  $m/e = 133$ ,  $LysH^+$  с  $m/e = 147$ ,  $MetH^+$  с  $m/e = 150$ ,  $HisH^+$  с  $m/e = 156$ ,  $ArgH^+$  с  $m/e = 175$ ,  $TryH^+$  с  $m/e = 205$ . Ионы аминокислот получали методом ЭРИАД [28], используя водно-метанольный раствор с концентрацией в нем каждой аминокислоты  $C = 10^{-4}$  М. Относительная погрешность измеренной величины  $\gamma$  для каждой аминокислоты  $\pm 10\%$ . Зависимость коэффициента ионно-электронной эмиссии от массы квазимолекулярного иона, представленная на рис. 6, имеет монотонно спадающий линейный характер. Сравнивая зависимость  $\gamma$  для кластеров  $H^+(H_2O)_N$  (рис. 4) в диапазоне изменения  $N$  от 4 до 12, что соответствует рассматриваемому диапазону масс квазимолекулярных ионов аминокислот, с зависимостью  $\gamma$  для этих ионов на рис. 6 нетрудно заметить их существенное различие. Линейный характер изменения  $\gamma$  для квазимолекулярных ионов аминокислот в диапазоне масс, в котором для кластеров воды уже проявился механизм потенциальной эмиссии, может указы-

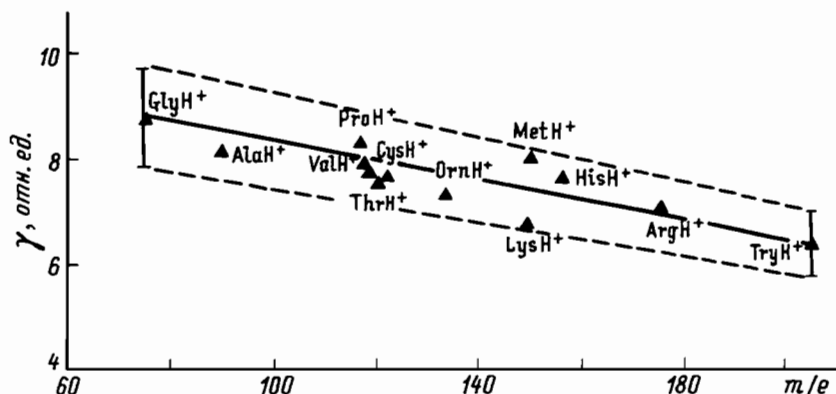


Рис. 6. Зависимость коэффициента  $\gamma$  от массы квазимолекулярных протонированных ионов аминокислот

вать на чисто кинетический механизм электронной эмиссии во всем диапазоне масс. Этот эффект, учитывая потенциал ионизации водорода, возможен лишь при условии, что заряд протона, входящего в состав квазимолекулярного иона, делокализуется на другие атомы аминокислоты. При этом аминокислота, входящая в квазимолекулярный ион, ведет себя не как нейтральная молекула, а как катион, и суммарный коэффициент электронной эмиссии имеет вид:  $\gamma = \gamma_{\text{мол.}} + \gamma_{\text{клин}} + \gamma_{\text{Нклин}}$ . Такое

предположение оказалось легко проверить экспериментально. Для этого было произведено измерение серий кластерных ионов аминокислот с различным числом молекул воды. Общая формула исследуемых кластеров была  $\text{MH}^+(\text{H}_2\text{O})_N$ , где М — молекула

аминокислоты, в проводимых экспериментах: лизина — Lys, глицина — Gly и аргинина — Arg. Для упрощения интерпретации результатов аминокислоты анализировались попарно: Arg и Lys, Arg и Gly. Ионы получали методом ЭРИАД из воднометанольного раствора 1:9 при концентрации каждой аминокислоты в растворе  $C = 10^{-3}$  М и энергии взаимодействия ионов с первым диодом умножителя 6.7 кэВ. В результате экспериментов зарегистрированы серии кластерных ионов:  $(\text{ArgH})^+(\text{H}_2\text{O})_N$  с  $N_{\text{max}} = 3$ ,  $(\text{GlyH})^+(\text{H}_2\text{O})_N$  с  $N_{\text{max}} = 8$ ,  $(\text{LysH})^+(\text{H}_2\text{O})_N$  с  $N_{\text{max}} = 4$ . По методике, описанной в первом

разделе, найдем, что пороговая скорость для кластера аргинина при  $N = 3$  есть  $V_{\text{пор}} = 7.5 \cdot 10^6$  см/с. Применяя тот же

подход, что и к кластерным ионам щелочных металлов, найдем, что такому значению пороговой скорости для квазимолекулярного кластерного иона  $(\text{GlyH})^+(\text{H}_2\text{O})_N$  соответствует  $N_{\text{max}} = 8$ , а для кластерного иона  $(\text{LysH})^+(\text{H}_2\text{O})_N$  соответствует  $N_{\text{max}} = 4$ , что и зафиксировано в эксперименте. Значения пороговой скорости, полученные в этом эксперименте, хорошо соответствуют теоретическим представлениям [6, 14].

Предположение о переходе заряда с присоединенного протона на другие атомы аминокислоты согласуется с выводом о том, что концепция о предпочтительной локализации протона в определенном месте аминокислоты является малосостоятельной не с точки зрения локализации протона, а с точки зрения локализации заряда и неподвижного присоединенного атома водорода [27].

Таким образом, можно предположить, что квазимолекулярные протонированные ионы и квазимолекулярные кластерные ионы исследованных аминокислот с молекулами воды при регистрации их с помощью конвертирующего устройства, например, вторично-электронного умножителя, проявляют свойства, близкие к катионам щелочных металлов, т.е. в таких ионах заряд локализуется не на протоне, а на регистрируемой аминокислоте.

Ситуация, однако, радикально меняется, если регистрируемый кластер не содержит молекул воды. Такие кластеры были получены методом ЭРИАД при масс-спектрометрическом анализе водно-метанольного раствора соли гидрохлорида аргинина с концентрацией  $C = 10^{-2}$  М. На описанной установке при энергии  $E = 6$  кэВ были зарегистрированы кластерные ионы вида  $H^+(Arg)_N$  с  $N_{\max} = 4$  (масса кластера 697 Да). Скорость  $V$  иона с  $N = 4$ , равная  $4.1 \cdot 10^6$  см/с, много меньше пороговой скорости квазимолекулярных ионов  $(HArg)_N^+$  и теоретического значения  $V_{\text{пор}}$ , соответствующих предположению о кинетическом механизме электронной эмиссии.

Аналогичная ситуация имеет место при масс-спектрометрическом анализе инсулина. Для однозарядного протонированного иона инсулина с  $m/e = 5730.6$  [29] энергия взаимодействия  $E = 10$  кэВ соответствует скорости  $V = 1.7 \cdot 10^6$  см/с, что также противоречит представлениям о кинетической эмиссии. По-видимому, в обоих случаях более вероятно эмиссия электронов по механизму потенциального вырывания.

О влиянии структуры и состава детектируемого иона на величину коэффициента электронной эмиссии указывают и другие экспериментальные факты. В работе [30] проведено экспериментальное сравнение коэффициента усиления детектора  $\eta$  при энергии взаимодействия иона с поверхностью детектора  $E = 5$  кэВ для осколочного иона перфтортрибутиламина  $C_3F_5^+$  с  $m/e = 131$  и для  $He^+$  с  $m/e = 132$ . Оказалось, что коэффициент усиления для  $C_3F_5^+$  в 1.6 раза больше, чем для  $He^+$ , причем для осколков перфтортрибутиламина величина коэффициента усиления, т.е. величина  $\gamma$ , при постоянной энергии  $E = \text{const}$ , увеличивается с уменьшением массы осколка. При той же энергии взаимодействия величина коэффициента усиления для иона ртути  $Hg^+$  с  $m/e = 202$  находится между значениями коэффициентов усиления осколочного иона перфтортрибутиламина  $C_3F_5^+$  с  $m/e = 264$  и молекулярного иона  $C_{12}F_{24}^+$  с  $m/e =$

= 614. Экспериментально установлено [31], что многоатомные ионы дают больший коэффициент усиления  $\eta$ , чем одноатомные в некотором диапазоне масс, а зависимость коэффициента усиления от скорости вблизи  $\gamma = 0$  не имеет линейного характера.

Учет этих результатов важен не только для более правильного количественного масс-спектрометрического анализа. Дальнейшее исследование факторов аномального детектирования, безусловно, даст новые сведения о структуре детектируемых ионов. Так, при исследовании спектров электронов, образовавшихся при облучении поверхности твердого тела ионами в работе [19] отмечено, что появление в спектре тех или иных Оже-спектров задается не только энергией бомбардирующих частиц, но и их природой. Могут наблюдаться также пики, связанные с электронными переходами в самих первичных частицах.

**Сахара.** Одной из важных задач, решаемых при масс-спектрометрическом анализе биорганических веществ с использованием „мягких“ методов ионизации, является изучение свойств и структуры углеводов (сахаридов) — природных соединений, структура которых может быть выражена общей формулой  $C_n(H_2O)_n$ . В работе [32] было отмечено, что при масс-спектрометрическом анализе раствора сахарозы не удается зарегистрировать ее квазимолекулярный протонированный ион. При таких же исследованиях сахарозы в работе [33] отмечено, что соотношение сигнала к шуму для протонированной сахарозы не превышает 1.5–2.0, что снижает достоверность анализа и увеличивает экспериментальные трудности получения и регистрации масс-спектров веществ этого класса. Оказалось, что при добавлении в раствор сахарозы соли какого-либо щелочного металла в масс-спектре проявляется интенсивный пик катионированной сахарозы. Так, в работе [33] при анализе водно-метанольного раствора сахарозы с добавлением иодистого калия в масс-спектре зарегистрирован ион  $M^+ K^+$  с  $m/e = 381$ , на порядок, превышающий по интенсивности квазимолекулярный протонированный ион  $MH^+$  с  $m/e = 343$ , регистрируемый при отсутствии в растворе соли KI. В эксперименте использовались раствор сахарозы с молекулярным весом 342 Да и KI с концентрациями  $10^{-3}$  М и  $2 \cdot 10^{-3}$  М, соответственно. Для объяснения такого свойства сахарозы авторы работ [32, 33] привлекли способность сахаров образовывать более стабильные комплексы с катионами металлов, чем с протонами. При этом совершенно не рассматривались возможные различия в детектировании указанных ионов при помощи электронного умножителя в используемом диапазоне энергий (до 10 кэВ).

На описанной установке было проведено измерение величины  $\gamma$  для квазимолекулярных ионов (протонированных и катионированных) сахарозы. Энергия ионов в эксперименте  $E = 6$  кэВ. Ионы получали методом ЭРИАД из водно-метанольного раствора сахарозы с концентрацией  $C = 10^{-3}$  М и смеси солей щелочных металлов с концентрацией каждой соли  $C = 10^{-3}$  М (суммарная концентрация  $\sum_i C_i = 5 \cdot 10^{-3}$  М).



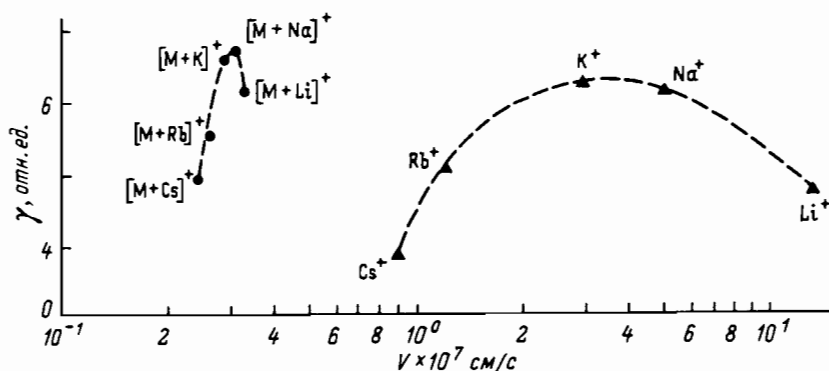


Рис. 7. Зависимость величины  $\gamma$  для ионов щелочных металлов и катионированной молекулы сахарозы.  $M$  — молекула сахарозы,  $E = 6 \text{ кэВ} = \text{const}$

На рис. 7 показаны значения величин  $\gamma$  для  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  и ионов  $M\text{Cat}^+$ , где  $M$  — молекула сахарозы, а  $\text{Cat}^+$  — катион щелочного металла. Полученная в эксперименте зависимость  $\gamma$  от  $V$  с максимумом для  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  характерна для щелочных металлов (см. рис. 3), откуда можно сделать вывод, что катионированные молекулы сахарозы проявляют свойства, характерные для свободных катионов. Однако легко найти, что скорости катионированных ионов для всех щелочных металлов меньше значения  $V_{\text{пор}}$ , полученной экспериментально для катионов этих щелочных металлов. Таким образом, для объяснения взаимодействия катионированных ионов сахарозы с твердым телом нельзя использовать классические представления. Следует отметить, что величину  $\gamma$  для протонированной сахарозы в указанном эксперименте не удалось измерить из-за малой величины сигнала этого иона, хотя кластерный ион воды с такой же массой  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{19}$  ( $m/e = 343$ ) при скорости  $V = 5.8 \cdot 10^6 \text{ см/с}$  регистрировался надежно.

Из сказанного можно сделать вывод, что предположения о большей устойчивости катионированной молекулы по сравнению с протонированной, по-видимому, действительно справедливы, но вместе с тем имеет место и существование специфического механизма образования электронов при взаимодействии катионированной молекулы сахарозы с твердым телом, отражающего свойства катиона [32, 33].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Петров Н.Н., Дорожкин А.А. // ФТТ. — 1961. — Т. 3. — С. 53–58.
2. Beuhler R., Friedman L. // Int. J. Mass Spect. Ion Phys. — 1977. — V. 23. — P. 81–87.

3. *Kaminsky M.* / Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces. Springer-Verlag. Berlin-Heidelberg-New York. - 1965. - 470 p.
4. *Арифов У.А.* / Взаимодействие атомных частиц с поверхностью твердого тела. - М.: Наука, 1968. - 159 с.
5. *Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В.* / Эмиссионная электроника. - М.: Наука, 1966. - 460 с.
6. *Кишиневский Л.М., Парилис Э.С.* // ФТТ. - 1961. - Т. 3. - С. 1219-1225.
7. *Krebs K.* // Fortschr. der Phys. - 1968. - V. 16. - P. 419-421.
8. *Дорожкин А.А.* // Труды ЛПИ. Физическая электроника. № 277. - 1967. - С. 105-111.
9. *Петров Н.Н., Сергеев Е.А.* // Труды ЛПИ. Физическая электроника. № 311. - 1970. - С. 89-96.
10. *Herold D.* // Z. angew. Phys. - 1965. - V. 20. - P. 113-118.
11. *Зандберг Э.Я.* // ЖТФ. - 1955. - Т. 25. Вып. 10. - С. 1386-1392.
12. *Barlak T., Campana J., Colton R., Corto J., Wyatt J.* // J. Phys. Chem. - 1981. - V. 85. - P. 3840-3846.
13. *Pendgala J.Wm. Mac Gowan* // Can. J. Phys. - 1974. - V. 53. - P. 2215-2220.
14. *Кишиневский Л.М., Парилис Э.С.* // Изв. АН СССР. - 1962. - Т. 26. - С. 1409-1417.
15. *Morgan T., Rabrenovic M., Harris F., Beynon J.* // Organic Mass Spectrometry. - 1984. - V. 19. - P. 315-319.
16. *Минкин В.И., Сижкин В.Я., Миняев Р.М.* / Теория строения молекул. - М.: Высшая школа, 1977.
17. *Thum F., Hofer W.* // Surface Science. - 1979. - V. 90. - P. 331-334.
18. *Takagi T., Yamata I., Такаока Н.* // Surface Science. - 1981. - V. 106. - P. 544-550.
19. *Петров Н.Н., Аброян И.А.* / Диагностика поверхностей с помощью ионных пучков. - Л.: ЛГУ. - 1977. - С. 250.
20. *Petrov N.N.* New studies of electronic emission from solid under ion bombardment. - In: Physics of ionized gases. Ed. by V. Vujnovic. Zagreb, 1974. - P. 533.
21. *Beuhler R.* // J. Appl. Phys. V. 54. - 1983. - P. 4118-4122.
22. *Beuhler R., Friedman L.* // Nuclear Instruments and Methods. V. 170. - 1980. - P. 309-314.
23. *Николаев Е.Н., Танцурев Г.Д., Сариев В.А.* // ЖТФ. - 1978. - Т. 48. С. 406-409.
24. *Echt O., Sattler K., Recknagel E.* // Phys. Rev. Lett. V. 47. - 1981. - P. 1121-1127.
25. *Sattler K., Muhlbach J., Recknagel E., Reyes-Flotte A.* // J. Phys. E. Scient. Instrum. V. 13. - 1980. - P. 673-678.
26. *Востриков А.А., Предтеченский М.Р.* // ЖТФ. - 1986. - Т. 56. Вып. 4. - С. 747-749.
27. *Tsang C., Harrison A.* // J. Amer. Chem. Soc. - 1975. - V. 98. - P. 1301-1306.

28. Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В., Николаев В.И., Павленко В.А., Шкуров В.А. // ДАН. - 1984. - Т. 277. - С. 379-384.

29. Sundqvist B., Hedin H., Hakansson P., Kamensky I., Salehpour M., Sawe G. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes. - 1985. - V. 65. - P. 69-76.

30. Boerboom A.J.H. // Mass Spectrom. of Large Molecules. Ed. by S.Facchetti. Elsevier Amsterdam. - 1985. - P. 53-60.

31. Boerboom A.J.H. // Mass Spectrom. of Large Molecules. Ed. by S.Facchetti. Elsevier Amsterdam. - 1985. - P. 35-45.

32. Iribarne J., Thomson B. Pat. USA N 4300044. - 1981.

33. Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В., Николаев В.И., Шкуров В.А. // ЖАХ. - 1984. - Т. 40. - С. 1160-1165.

Рукопись поступила 09.10.90