УДК 541.128

А.В.Григорьев (5 курс, каф. ФЭ), О.Ю.Цыбин, д.ф.-м.н., проф.

АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ С СИЛЬНЫМИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ ПОЛЯМИ

ABSTRACT: The analysis of interaction of molecular ions with strong electromagnetic fields is very important to study macromolecules structure. Actual problem in mass spectrometry of labile molecules is development methods to increase an internal energy of the molecules before measurement of m/z ratio. A fragmentation of molecular ions now studies by interactions with low energy electrons and photons of infrared range. In an activation state internal energy of a molecule considerably changes but the total kinetic energy not. Alternative way to achieve the activated condition of molecular ions is use of electromagnetic field of MICROWAVE range.

Актуальной задачей масс-спектрометрии лабильных молекул является разработка методов повышения внутренней энергии молекул, предшествующего измерению спектра масс родительских ионов и их фрагментов. В настоящее время фрагментацию молекулярных ионов изучают в масс спектрометре на ионно-циклотронном резонансе с Фурье преобразованием при воздействии электронов малой энергии (0-10 эВ) и фотонов ИК диапазона. В режиме предварительного активирования изменяется не кинетическая энергия самой молекулы как целого, а внутренняя энергия частицы. Основные типы уровней.

- а) электронные уровни, с энергией связи E - порядка нескольких эВ;
- б) колебательные уровни молекул - частоты этих гармонических колебаний отвечают энергиям от 0,025 до 0,5 эВ;
- в) вращательные уровни молекул. Разность энергий соседних вращательных уровней составляют от 0,01эВ до 10^{-5} эВ;
- г) уровни тонкой структуры – от 0,1эВ до 10^{-5} эВ;
- д) уровни сверхтонкой структуры – от 10^{-5} до 10^{-7} эВ.

Альтернативным способом получения активированного состояния молекулярных ионов может явиться использование СВЧ электрического поля. В ряде работ показано, что данными методами внутренняя энергия молекул изменяется значительно. Это приводит к снижению порогов фрагментации. Дальнейшее развитие метода представляется перспективным, однако его основы изучены не достаточно. В данном докладе рассмотрены основные закономерности взаимодействия молекулярных ионов с сильными электрическими и магнитными полями.

Существующие представления о взаимодействии молекулярных ионов с сильным электромагнитным полем можно проанализировать, исходя из следующих основных положений.

1. Поступление и перераспределение энергии.

Молекула поглощает излучение, которое вызывает определенные изменения в ее энергетическом состоянии, преимущественно на определенной длине волны. Поглощение молекулой электромагнитного излучения может сопровождаться изменением энергии электронов (электронный переход), изменением колебания ядер атомов (колебательный переход), а также изменением вращения диполя (вращательный переход). Для возбуждения электронных переходов необходима большая энергия излучения, чем для осуществления колебательных и вращательных переходов. Следовательно, поглощение ультрафиолетового и видимого излучения вызывает преимущественно электронные переходы в молекуле, а

поглощение инфракрасного и более длинноволнового - колебательные и вращательные, соответственно. В неравновесном состоянии молекулы избыточная энергия из электронной подсистемы перераспределяется по всем внутренним степеням свободы. На малых молекулах показано, что возможны “накачка” на низких частотах и перераспределение энергии в высокие частоты – высвечивание в более высокочастотной области спектра. Для макромолекул процесс перераспределения энергии по внутренним степеням свободы носит более сложный характер.

2. Влияние статического магнитного поля на состояние системы энергетических уровней. Молекулярные ионы в масс спектрометре на ионно-циклотронном резонансе с Фурье преобразованием находятся в сильном магнитном поле (1 – 10 Тесла). При воздействии постоянного магнитного поля происходит расщепление энергетических уровней атомов и молекул. Появляются так называемые уровни магнитной структуры.

Расщеплению подвергаются как электронные уровни, так и вращательные уровни молекул, а также уровни сверхтонкой структуры. Величина расщеплений электронных уровней энергии в сильных полях составляет порядка 10^{-4} эВ, вращательных уровней и уровней сверхтонкой структуры — 10^{-7} эВ. Эффект расщепления - явление Зеемана.

3. Особенности поступления энергии в магнитных полях.

Одним из методов определения структуры молекул является ядерный магнитный резонанс. Это метод широко применяется для анализа молекул с массой до 50 000 атомных единиц массы. Сигнал ЯМР зависит от величины магнитного поля B_0 . Частоты ядерных переходов выражаются $\nu_0 = \gamma \cdot B_0$, где γ - гиромагнитное отношение. Для ЯМР существует практический предел структурного анализа макромолекул. Увеличением массы анализируемого образца приводит к уменьшению интенсивности ЯМР сигнала, вследствие быстрого уменьшения поперечного времени релаксации, а также происходит значительное перекрывание сигналов. В настоящее время широкое применение получают методы поперечной оптимизированной спектроскопии (TROSY) и метод увеличения времени релаксации (CRINEPT). Основу этих методов составляет конструктивное использование диполь - дипольного взаимодействия и химического сдвига, что позволяет исследовать молекулы с массами, намного превышающими 50 000 а.е.м. Проведенный анализ является основой разрабатываемых методов исследования молекул при их взаимодействии с сильными магнитными полями в масс спектрометре.