

ISTITUTO NAZIONALE DI FISICA NUCLEARE

Laboratori Nazionali di
Legnaro

INFN/TC-85/9
14 Giugno 1985

G.Bressanini, C.Castellano, G.Galeazzi e G.Prete:
SPETTROMETRO DI MASSA A TEMPI DI VOLO PER L'ANALISI DI IONI
MOLECOLARI PRODOTTI TRAMITE PLASMA DESORPTION

INFN – ISTITUTO NAZIONALE DI FISICA NUCLEARE

Laboratori Nazionali di Legnaro

SPETTROMETRO DI MASSA A TEMPI DI VOLO PER L'ANALISI DI IONI MOLECOLARI PRODOTTI TRAMITE PLASMA DESORPTION

G. Bressanini, C. Castellano, G. Galeazzi, G. Prete

INFN – Laboratori Nazionali di Legnaro

ABSTRACT

Descrizione di uno spettrometro a tempi di volo per misure di masse molecolari, da 1 a 12000 amu, prodotte tramite il fenomeno di Plasma Desorption (indotto da una sorgente di ^{252}Cf).

1. – INTRODUZIONE

Il problema principale collegato ad una qualsiasi tecnica di misura di masse è rappresentato dalla sorgente di ioni, cioè la produzione di molecole più o meno pesanti e più o meno complesse ionizzate e sufficientemente libere da legami da poter essere estratte dal campione.

La tecnica da noi utilizzata va sotto il nome di Plasma Desorption (PDMS), e sfrutta il bombardamento del campione da parte di ioni pesanti energetici ($E/A \geq 1 \text{ MeV/amu}$) per produrre ioni molecolari ed un campo elettrico per estrarli. La determinazione delle masse è effettuata tramite misure di tempi di volo, seguendo il metodo introdotto circa dieci anni fa da Macfarlane⁽¹⁾.

Per un uso ottimale dello spettrometro dal punto di vista applicativo, è fondamentale determinarne le migliori condizioni di funzionamento sia dal punto di vista dell'estrazione di ioni molecolari che da quello della loro rivelazione.

Di seguito sono descritti il prototipo di spettrometro realizzato e i risultati sperimentali ottenuti.

2. – PLASMA DESORPTION

Quando si parla di Plasma Desorption s'intende un processo, non ancora chia-

rito, di "espulsione" di macromolecole - o meglio ioni molecolari - da parte del campione bombardato dai frammenti emessi dal ^{252}Cf . La ionizzazione delle molecole ha luogo al momento del passaggio dei frammenti di fissione, mentre la volatilizzazione può avvenire prima che la molecola abbia il tempo di decomporsi.

Due sono i modelli teorici più accreditati : quello di Mcfarlane⁽²⁾ e quello "perturbativo" di Krueger⁽³⁾.

Secondo Mcfarlane la caratteristica essenziale della PDMS è una combinazione di alta densità di potenza (10^{13} watt/cm²) rilasciata dal proiettile e breve tempo di rilascio (10^{-13} sec). La maggior parte dell' energia rilasciata è trasformata in moto traslazionale, dando luogo al deassorbimento dalla superficie. Il modello di Kreuger, invece, attribuisce il desorption ad una perturbazione ad alta frequenza d'un plasma di elettroni nel campione bombardato. Questa perturbazione modifica la coesione delle molecole alla superficie del deposito, permettendo il passaggio di alcune di esse allo stato gassoso. L'energia trasferita alle molecole è dell'ordine di qualche eV.

Il termine "Plasma Desorption" è stato, comunque, proposto per descrivere la scia gassosa molto densa creata dal passaggio dei frammenti di fissione attraverso il deposito da analizzare.

3. - DISPOSITIVO SPERIMENTALE

Il dispositivo di tempo di volo realizzato è illustrato nella figura 1.

I prodotti di fissione emessi dal ^{252}Cf passano attraverso un rivelatore di time-zero, basato su due Microchannel Plate (MCP) in configurazione CHEVRON⁽⁴⁾, ed attraverso un bersaglio su cui è depositato il materiale in studio. Il deposito - le cui caratteristiche di uniformità e spessore influenzano notevolmente il Desorption - è stato realizzato per evaporazione su un supporto di mylar alluminato ⁽⁵⁾.

Gli ioni molecolari così prodotti vengono accelerati da una differenza di potenziale di 6 - 10 KV applicata tra il deposito ed una griglia posta ad una distanza di 15 mm . Quest' ultima è realizzata con fili di tungsteno dorato del diametro di $20\mu\text{m}$ e spaziatura di 1 mm (80% di trasparenza).

Ovviamente si ottengono sia ioni positivi che negativi e si analizzano gli uni o gli altri scegliendo opportunamente le polarità di griglia e supporto .

Dopo un cammino di volo di 203 mm, in zona libera da campo, gli ioni incontrano un'altra coppia di MCP, producendo il segnale di STOP. La condizione di campo nullo nella zona di volo è garantita dalla presenza di un tubo metallico che collega la griglia acceleratrice con il rivelatore di STOP. L'uso dei MCP - moltiplicatori di elettroni a dinodo continuo - è essenziale sia per le loro ottime prestazioni temporali (risoluzione ≤ 100 ps), sia perchè consentono di rivelare grandi masse

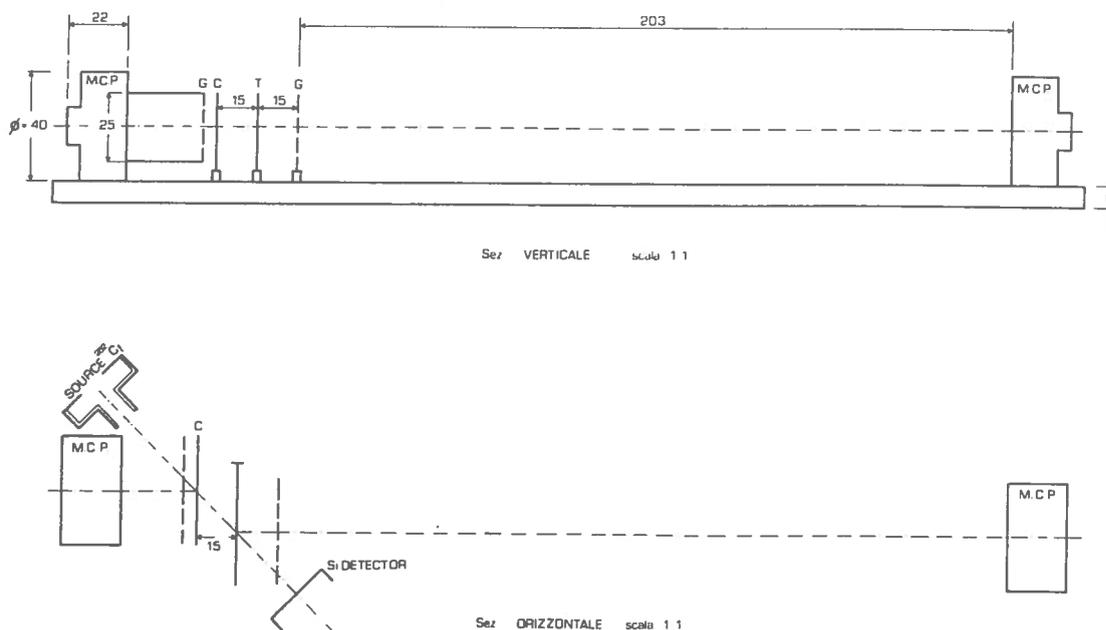


FIG.1 Rappresentazione schematica del dispositivo sperimentale

dotate di piccole energie. Questi proiettili non potrebbero sicuramente superare lo strato morto di un rivelatore a stato solido, o la finestra d'ingresso di rivelatori a gas, mentre riescono ad estrarre alcuni elettroni nell'impatto con la superficie del MCP; tali elettroni vengono poi moltiplicati con guadagni tipici di 10^7 e danno origine al segnale di uscita.

La distanza di accelerazione, la tensione di accelerazione e la lunghezza del cammino di volo possono essere variate, in conformità con le esigenze specifiche del campione in misura.

Il rivelatore al silicio di fig.1 rivela le particelle emesse dalla sorgente ed ha la funzione di selezionare, a scelta, gli eventi prodotti dai frammenti di fissione o quelli prodotti dalle particelle α .

La catena elettronica di acquisizione è illustrata nella figura 2. Opportunamente tarata essa permette di misurare lo spettro di massa completo e, contemporaneamente, di realizzare misure di efficienza. Gli impulsi negativi di corrente provenienti dai rivelatori vengono inviati ai due constant - fraction (CF) che danno in uscita due segnali logici usati come START e STOP del convertitore tempo - ampiezza (TA). Il GATE per il convertitore tempo - ampiezza è dato dal circuito di coincidenza collegato al rivelatore al silicio.

Il sistema di rivelazione deve lavorare ad una pressione inferiore a $5 * 10^{-6}$ torr

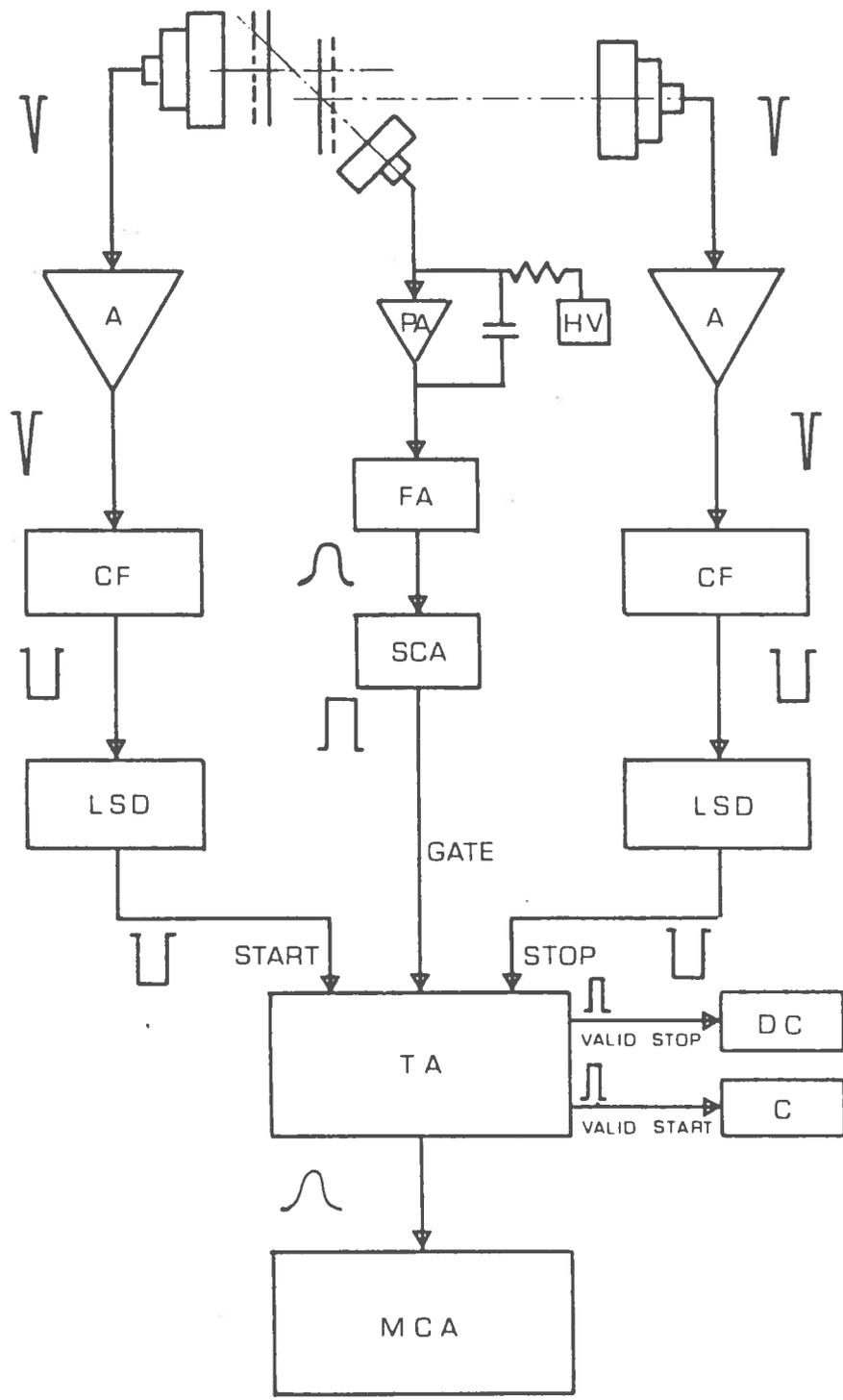


FIG.2 Schema a blocchi della catena elettronica d'acquisizione.

per assicurare il buon funzionamento dei MCP. Nel nostro caso il sistema da vuoto era costituito da una pompa rotativa per il prevuoto, e da una pompa a diffusione con portata 1200 l/sec che ha assicurato una pressione di 10^{-6} torr durante tutte le misure.

4.- RISULTATI

Per effettuare la misura di massa bisogna determinare il tempo di percorrenza, per lo ione considerato, della base di volo. Dalla fisica classica si ricava la relazione tra massa e tempo di volo :

$$t = \frac{0.694(2r + L) * \sqrt{m}}{\sqrt{V}} \quad (1)$$

ove r è la distanza di accelerazione (cm), L la base di volo (cm), m la massa (amu), V la tensione di accelerazione (volt).

La (1) è valida se le molecole rivelate sono ionizzate una sola volta; i risultati sperimentali provano che le molecole deassorbite si trovano, generalmente, in questa condizione.

La verifica del funzionamento del metodo e la taratura dello strumento sono state effettuate utilizzando target di Al e di $BaCl_2$. La figura 3 mostra due spettri ottenuti con il target di $BaCl_2$ ($200 \mu\text{gr}/\text{cm}^2$); nel primo (A) sono riportati gli eventi prodotti dalle particelle α emesse dalla sorgente di ^{252}Cf , mentre nel secondo (B) sono riportati quelli prodotti dai frammenti di fissione.

Oltre ad un calo di efficienza (lo 0.7% in A contro l' 80.6% in B) - peraltro previsto - si presentano delle differenze a masse elevate. In (A), infatti, appare il picco corrispondente allo ione quasi molecolare $(M - Cl)^+$ ove $M = BaCl_2$, mentre in (B) si nota lo ione $(M - Cl + N)^+$. Entrambi gli ioni sono tipici in misure di questo genere. Queste differenze potrebbero essere motivo di indagine per lo studio del fenomeno di Desorption.

I due spettri non sono esenti da picchi relativi a contaminazioni del target (H^+ , O_2^+) ed agli olii (C_4H^+) della pompa del sistema da vuoto.

E' da notare che, con l'elettronica in uso, non è possibile tener conto della molteplicità di Desorption, cioè della presenza di più ioni deassorbiti contemporaneamente da un solo prodotto di fissione. Ciò significa che negli spettri possono mancare i picchi corrispondenti a ioni emessi in modo coerente.

Attualmente è in prova presso i LNL un analizzatore multistop, costruito all' Institut de Physique Nucleaire di Orsay, che permetterà di risolvere il problema accettando fino a 15 stops per ogni start.

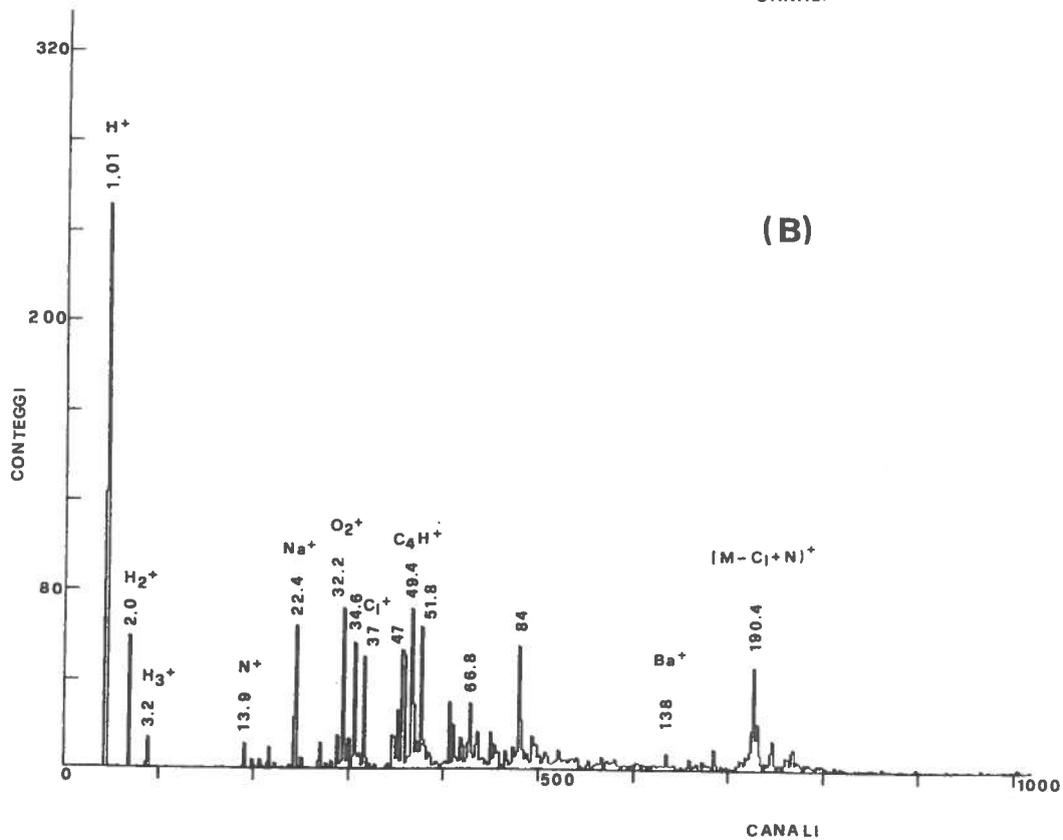
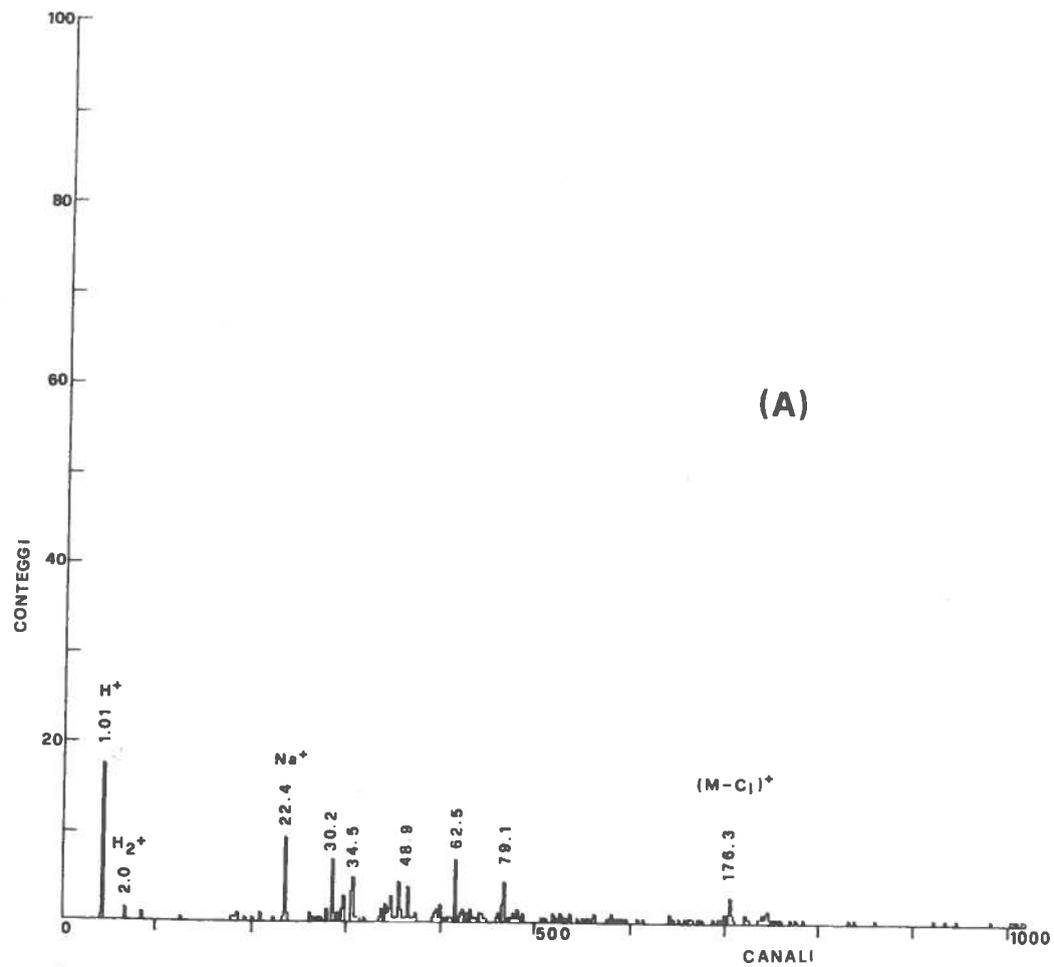


FIG.3 Spettri di ioni positivi emessi da un'evaporazione di $BaCl_2$.

5. - APPLICAZIONI

Campi in cui questo metodo è stato applicato con successo sono la spettrometria della proteine⁽⁶⁾, dell'insulina⁽⁷⁾ e di tutta una classe di composti che si decompongono rapidamente a temperatura ambiente⁽⁸⁾.

Un altro campo in cui le potenzialità del metodo sono notevoli è lo studio delle modificazioni degli acidi nucleici indotte da agenti chimici e / o fisici⁽⁹⁾. Come si sa vari agenti possono alterare in vivo le macromolecole di DNA. Queste modificazioni riguardano le basi nucleiche (Adenina, Guanina, Citosina e Timina) presenti nella catena e , in molti casi, danno origine ad un carcinoma. La presente tecnica permette una facile rivelazione delle modificazioni chimiche dei nucleotidi⁽¹⁰⁾.

Un vantaggio non trascurabile dell'uso del Desorption è la possibilità - nella maggior parte dei casi - di non distruggere il campione. Questo è interessante perchè molte sostanze sono costose e biochimicamente difficili da preparare.

Nelle figure 4(a), 4(b), 4(c) sono riportati alcuni spettri particolarmente significativi tratti dalla referenza (6).

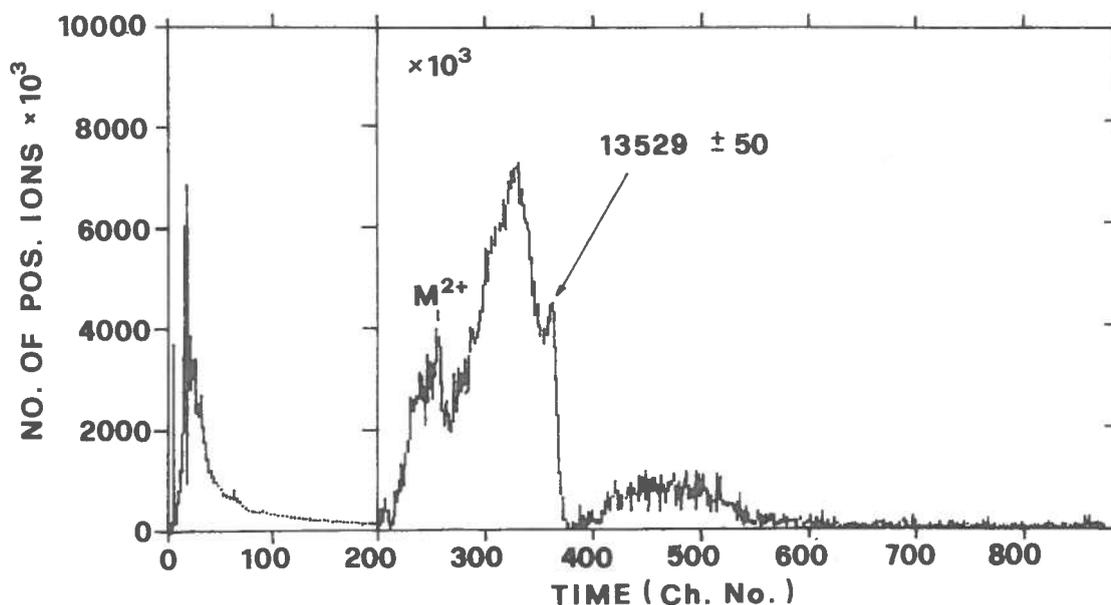


FIG.4(a) Spettro di ioni positivi della ribonucleasi bovina.

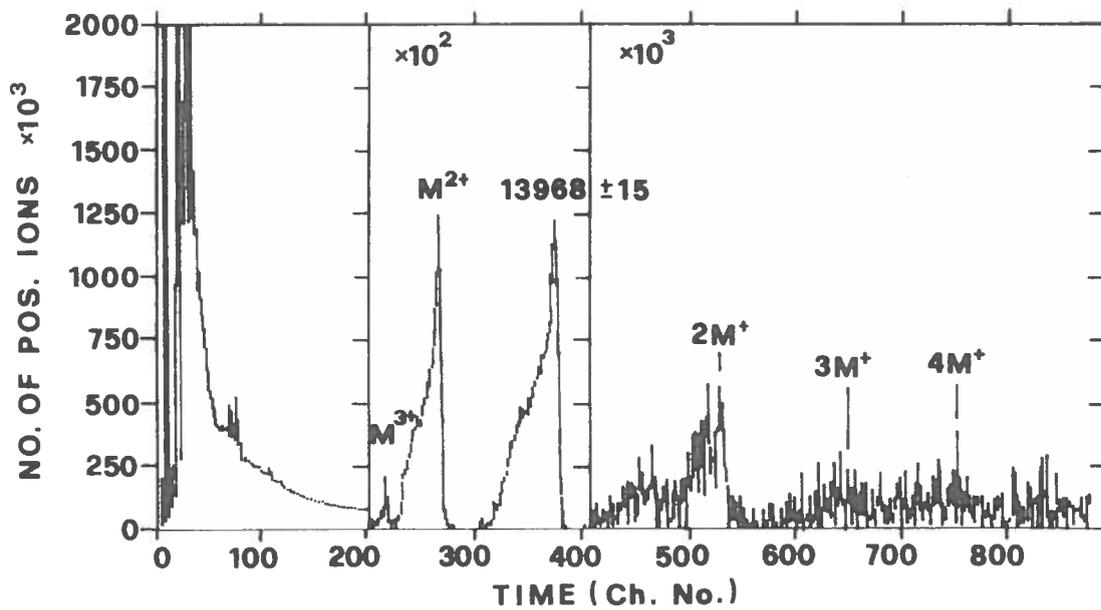


FIG.4(b) Spettro di ioni positivi della fosfolipasi suina A₂.

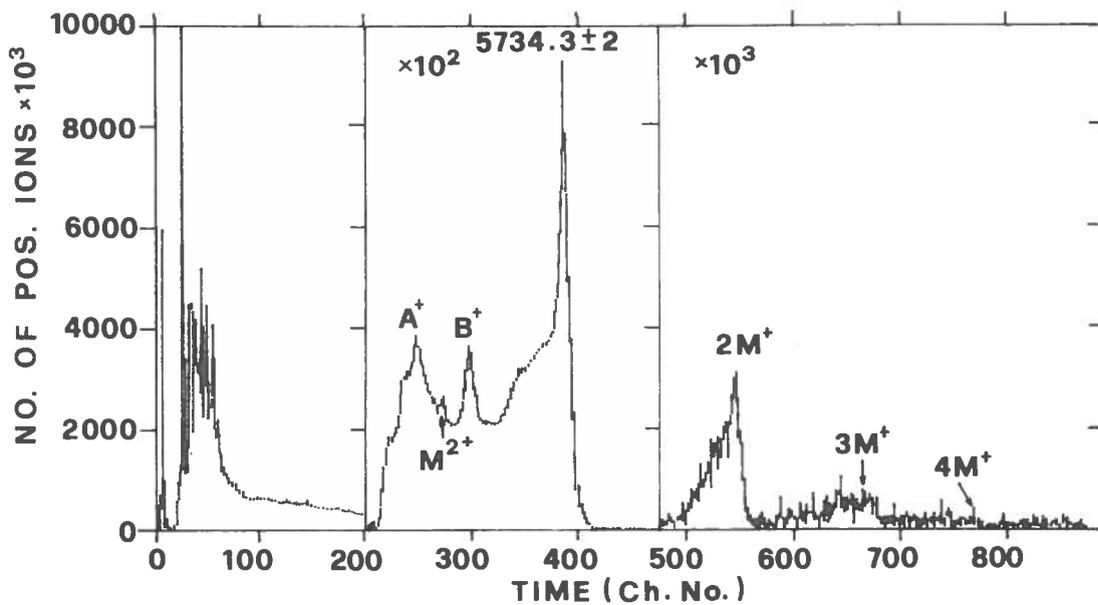


FIG.4(c) Spettro di ioni positivi dell'insulina bovina.

6. CONCLUSIONI

Il dispositivo illustrato in questo lavoro permette di adottare principalmente tre linee di analisi:

- la determinazione dei pesi molecolari
- la verifica di strutture di composti chimici complessi
- l'identificazione di classi particolari di frammentazione.

Non è superfluo notare che la strumentazione usata è economicamente competitiva rispetto agli spettrometri di massa usuali a campo magnetico.

Inoltre la preparazione dei campioni non coinvolge modificazioni chimiche degli stessi, e la maggior parte del deposito ($\approx 90\%$) è intatta dopo l'analisi, potendo così essere riutilizzata.

7. - BIBLIOGRAFIA

- (1) R.D. Macfarlane et al., *Instrum. J. Mass Spectr. for Phys.* **21**, 81 (1976).
- (2) R.D. Macfarlane et al., *Science* **191**, 920 (1976).
- (3) F.R. Krueger, *Surf. Science* **86**, 246 (1979).
- (4) W.B. Colson et al., *Rev. Sci. Instr.* **44**, 1694 (1973).
- (5) J. P. Perrine, " Contribution a l'etude et au developpement de l'electropulverisation " CEA - CEN, Bruyeres - Le - Chatel, 107 (1976).
- (6) B. Sundqvist et al., comunicazione personale.
- (7) P. Hakansson et al., *Journal of the American Chemical Society* **198**, 2948 (1982).
- (8) C.J. Mc Neal, *Nucl. Instrum. and Meth.* **198**, 139 (1982).
- (9) S. Della Negra et al., *Nucl. Instrum. and Meth.* **198**, 159 (1982).
- (10) Y. Le Beyec et al., *Physics Abstracts* 87 - 80