

НЕТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСОРБЦИЯ ИЗОЛИРОВАННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИСТИРОЛА, ИНДУЦИРОВАННАЯ ЛАЗЕРНЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ МАЛОЙ МОЩНОСТИ

Яблоков М. Ю., Колосов А. П., Григоров Л. Н.

Одной из нерешенных проблем масс-спектрометрии полимеров является получение молекулярных ионов макромолекул. Это связано в первую очередь с тем, что при нагревании органических молекул с $M > 10^4$ а.е.м. внутримолекулярные связи рвутся легче, чем сильная адгезионная связь макромолекулы с поверхностью.

Недавно были теоретически рассмотрены два метода бездеструктивной десорбции макромолекул с поверхности твердого тела. Первый основан на испарении изолированных макромолекул, адсорбированных на подложку, легко сублимирующуюся при низкой температуре [1]. Его принципиальная осуществимость экспериментально показана в работе [2], где с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии наблюдали за медленно протекающим низкотемпературным испарением полимера. К сожалению, низкая скорость процесса не обеспечивает поток макромолекул, достаточный для целей масс-спектрометрии.

Более интенсивные потоки было предложено получать методом бездеструктивного «стрихивания» макромолекул с поверхности, колеблющейся с гиперзвуковой частотой и достаточно большой амплитудой [3]. Экспериментальная проверка этой возможности сдерживалась до сих пор лишь отсутствием способа возбуждения таких колебаний. Однако в работах [4, 5] было теоретически показано, что при облучении тонкой металлической фольги светом, мощность которого W выше порога $W_0 \sim 10^5$ Вт/см², возможно самораскачивание интенсивных гиперзвуковых колебаний фольги. Именно наличием порога W_0 это явление отличается от обычного оптоакустического эффекта [6]. Таким образом, если гипотезы, высказанные в работах [3–5], справедливы, то облучение фольги светом с $W > W_0$ должно приводить к бездеструктивному страйхиванию макромолекул, нанесенных на поверхность фольги.

Убедиться в том, что десорбция макромолекул произошла, можно с помощью любого метода анализа поверхности, из которых наиболее чувствительным является вторично-ионная масс-спектрометрия.

Бездеструктивность десорбции гарантирована только в том случае, если в ходе облучения температура фольги не превышает температуру термодеструкции макромолекул. Избежать фотодеструкции можно, нанеся макромолекулы на теневую поверхность фольги.

Использовали титановую фольгу толщиной 12–15 мкм, которую облучали в вакууме 10^{-4} Па импульсами лазера на неодимовом стекле в режиме свободной генерации, длительностью 10^{-3} с и энергией 5 Дж. Величина \dot{W} зависела от площади пятна облучения ($0,1$ – 2 см²). Температуру фольги измеряли термопарой диаметром 10 мкм, приваренной в центре пятна облучения с теневой стороны фольги. Постоянная времени измерения температуры составляла 10^{-5} с и определялась временем теплопередачи с облученной поверхности фольги на теневую.

Перед облучением на теневую поверхность фольги наносили молекулы ПС с $M = 2,4 \cdot 10^5$ а.е.м. и $(\bar{M}_w / \bar{M}_n - 1) \approx 5\%$. Равномерность покрытия достигалась нанесением аэрозоля 0,1%-ного раствора ПС в циклогексане. Поверхностная концентрация ПС менялась в зависимости от времени распыления.

Анализ теневой поверхности фольги до и после облучения проводили с помощью вторично-ионного масс-спектрометра, с возбуждением эмиссией остро сфокусированным пучком атомов аргона с энергией 4 кэВ и плотностью потока 10^{10} – 10^{11} ат/см²·с. О количестве ПС на поверхности можно судить по интенсивности линии 28 а.е.м. ($C_2H_4^+$), так как анализ масс-спектров сплошной пленки ПС и чистой фольги показал, что в спектре органических загрязнений фольги соотношение линии $I(28)/I(27)$ по крайней мере на порядок меньше, чем в ПС (рис. 1).

При облучении фольги с толстым (~ 1 мкм) слоем ПС происходит очистка поверхности от полимера в зоне лазерного воздействия, если W превосходит пороговую величину $W_0 = 1,4 \cdot 10^6$ Вт/см². (Ввиду пичкового характера излучения лазера, мгновенная мощность в одном пичке примерно на порядок превосходит среднюю мощность W приводимую в тексте.) Очищенный участок хорошо различим визуально при микроскопическом исследовании.

Однако эти эксперименты еще не дают полного подтверждения гипотезы механического стряхивания, так как толстая пленка полимера может отслаиваться от фольги в результате термических напряжений. Чтобы исключить эту возможность, были проведены эксперименты с предельно малым количеством нанесенного ПС, когда макромолекулы покрывают поверхность в виде изолированных друг от друга глобул или агломератов небольшого размера.

Результаты масс-спектрального исследования приведены в таблице. Высокая интенсивность линии титана до облучения показывает, что при обеих концентрациях отсутствует сплошная пленка ПС на поверхности. Простой расчет, использующий данные таблицы и рис. 1, показывает, что при нанесении 1 монослоя на поверхности преобладают агломераты ПС, содержащие в среднем по 12 молекул. В то же время уже при нанесении 0,1 монослоя доля агломератов резко падает, и основная часть полимера находится на фольге в виде изолированных молекул.

Как видно из таблицы, в результате облучения возрастает интенсивность линии титана, при одновременном снижении интенсивности линии ионов $C_2H_4^+$, что указывает на существенное снижение количества ПС на

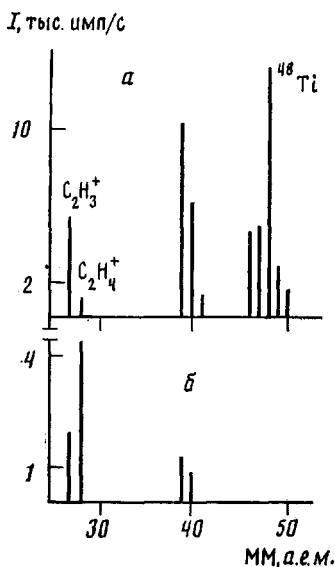


Рис. 1

Рис. 1. Масс-спектры вторичной ионной эмиссии титановой фольги (а) и пленки ПС (б)

Рис. 2. Кинетика изменения температуры фольги при плотности энергии 5 (1) и 20 Дж/см² (2); 3 – интеграл энергии лазерного импульса

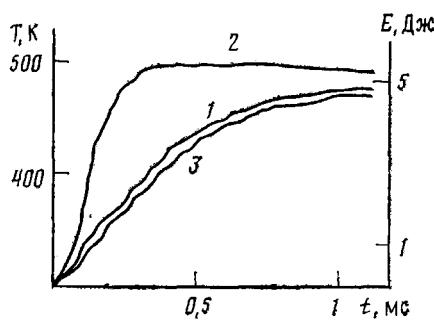


Рис. 2

поверхности. В соответствии с этим возрастает отношение $I(27)/I(28)$, приближаясь к величине, характерной для чистой поверхности титановой фольги (рис. 1).

На рис. 2 представлена кинетика изменения температуры фольги. При $W < W_0$ температура изменяется в строгом соответствии с возрастанием энергии импульса, что свидетельствует об обычном механизме разогрева излучением. При $W > W_0$ температура фольги выходит на плато в области

**Относительная и абсолютная (тыс. имп/с) интенсивность
масс-спектральных линий**

Титановая фольга с ПС	Степень покрытия поверхности (в монослоях ПС)	$\frac{I(28)}{I(27)}$	$\frac{I(27)}{I(48)}$	$I(^{48}\text{Ti})$
До облучения	0,1	0,21	0,67	10,8
	1,0	0,31	0,72	7,5
После облучения	0,1	0,05	1,03	11,1
	1,0	0,17	0,81	12,0

500 К еще до окончания импульса, т. е. часть энергии переходит в нетепловую форму. Такая необычная кинетика изменения температуры при $W > W_0$ была подтверждена контрольными экспериментами, где измерения проводились одновременно термопарой и быстродействующим пирометром.

Поскольку возможность термодеструкции ПС при 500 К полностью исключена, полученные результаты позволяют утверждать, что относительно маломощное лазерное воздействие на тонкую титановую фольгу вызывает нетермическую десорбцию макромолекул ПС, адсорбированных на поверхности. По-видимому, это можно рассматривать как экспериментальное подтверждение гипотезы о возникновении гиперзвуковых колебаний фольги, с которой согласуются как близкий к расчетному порог по W , так и переход части энергии светового импульса в нетепловую форму.

Обнаруженное явление можно использовать для создания масс-спектрального метода определения ММР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григоров Л. Н. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 4. С. 906.
2. Григоров Л. Н., Шкаярова Е. И. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 8. С. 618.
3. Григоров Л. Н. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 6. С. 1393.
4. Григоров Л. Н. М., 1987. 5 с.—Деп. в ВИНИТИ 5.08.87, № 5633.
5. Григоров Л. Н. М., 1987. 4 с.—Деп. в ВИНИТИ 5.08.87, № 5634.
6. Лямшев Л. М. // Успехи физ. наук. 1981. Т. 135. № 4. С. 637.

Институт синтетических полимерных материалов АН СССР

Поступила в редакцию
23.II.1988