

02

Фрагментация молекул аденина и урацила при захвате электронов в столкновении с ионами

© В.В. Афросимов,¹ А.А. Басалаев,¹ Ю.Г. Морозов,¹ М.Н. Панов,¹ О.В. Смирнов,² Э.А. Тропп¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский академический университет — научно-образовательный центр нанотехнологий РАН,
195220 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: a.basalaev@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 8 августа 2011 г.)

Методом времяпролетной масс-спектрометрии изучены процессы, происходящие при захвате определенного числа электронов многозарядными ионами Ar^{6+} с энергией 36 keV у молекул аденина и урацила, представляющих собой одну из двух комплементарных пар оснований нуклеиновых кислот, входящих в состав РНК. Схема фрагментации образующихся молекулярных ионов устанавливалась на основе анализа корреляций времени регистрации всех ионов-фрагментов. Проведено сравнение фрагментации молекулярных ионов, образующихся при ионизации молекул фотонами, электронами, протонами и многозарядными ионами.

Введение

Биологическая значимость оснований нуклеиновых кислот (НК) стимулировала большое количество работ, посвященных исследованию взаимодействия этих молекул в газовой фазе с различными частицами и излучением. В большинстве работ были получены данные об относительных сечениях фрагментации оснований НК путем ионизации молекул в масс-спектрометрах электронным ударом с энергией электронов $E_{el} = 70$ eV (обобщенные результаты этих исследований см. [1,2]). При ионизации электронным ударом основным по величине сечения является процесс образования недиссоциированных молекулярных ионов для всех пяти оснований НК. Однако сечения диссоциативной ионизации также значительны. Абсолютные величины сечений ионизации и диссоциативной ионизации при взаимодействии электронов с молекулами цитозина и тимина в диапазоне энергий от порога ионизации до 200 eV получены в работах [3] и [4] соответственно.

Исследования ионизации оснований НК электронным ударом [5,6] и ультрафиолетовым (УФ) излучением ($E_{hv} > 6$ eV) [7] позволяют получить данные об адиабатических и вертикальных потенциалах ионизации (IP), а также об энергии появления (AE) различных ионов-фрагментов, образующихся при диссоциации молекулярных ионов.

Характерной особенностью фрагментации ионов оснований НК, образующихся при ионизации электронным ударом в широком диапазоне энергий электронов и при фотоионизации УФ-излучением с энергией квантов вблизи порога ионизации, является низкая вероятность образования легких заряженных фрагментов с $m/q < 16$, т.е. образования ионов атомов, входящих в состав молекул [1–7]. Эта особенность отличает вышеуказанные процессы от ионизации многоатомных молекул, в том числе и молекул оснований НК, при их взаимодействии с ионами. Причиной большей величины относительного

сечения образования атомарных ионов в этом случае является в первую очередь более высокая вероятность образования многозарядных ионов при взаимодействии многоатомных молекул с ионами. Фрагментация промежуточных многозарядных ионов многоатомных молекул в отличие от однозарядных ионов тех же молекул часто сопровождается образованием атомарных ионов (см., например, [8–11]).

При медленных столкновениях ионизация мишени в основном обусловлена захватом различного числа электронов налетающим ионом. При быстрых столкновениях основным по величине сечения становится процесс прямой ионизации. В выполненных ранее работах исследовалось взаимодействие протонов различных энергий с молекулами оснований НК [6,12–17], причем в работе [14] получены абсолютные величины сечений захвата электрона и прямой ионизации молекул аденина, ситозина, тимина и урацила при их взаимодействии с протонами в диапазоне энергий, соответствующем пику Брэгга (20–150 keV). Наряду с этим, целый ряд работ [18–22] был посвящен исследованию зависимости фрагментации молекулярных ионов оснований НК при их взаимодействии с многозарядными ионами, в частности, C^{z+} ($z = 1–6$) и рядом других с целью выяснения влияния на процесс фрагментации атомного номера налетающего иона, его зарядового состояния и скорости столкновения.

При взаимодействии медленных многозарядных ионов с многоатомными молекулами значительную роль могут играть процессы захвата электронов с дополнительной ионизацией мишени, что в результате приводит к фрагментации образующегося молекулярного иона на несколько заряженных фрагментов. В работе [23] исследовались процессы захвата различного числа электронов ионами Ar^{8+} с энергией 56 keV у молекул аденина. Число захваченных электронов s фиксировалось по конечному заряду налетающего иона ($8-s$) и, кроме того, регистрировалось количество свободных электронов, образовавшихся в процессе взаимодействия. При

этом проводились также прямые измерения изменения кинетической энергии налетающего иона, что позволяло оценить величину энергии, переданной молекулярному иону-мишени в процессе столкновения.

Расчетов сечений процессов взаимодействия ионов с молекулами оснований НК выполнено очень мало. Методом, комбинирующим классическую модель надбарьерных переходов и статистический подход в рамках модели классических траекторий, были вычислены сечения процессов захвата одного электрона (SC), захвата с ионизацией (CI), двойного захвата (DC), ионизации (SI) и двойной ионизации (DI) для ионно-молекулярных систем с аденином $\text{He}^{2+} + \text{Ade}$ и цитозином $\text{He}^{2+} + \text{Cyt}$ в диапазоне энергий столкновений 25–3000 keV amu [24]. В рамках того же метода были вычислены сечения процессов потери одного электрона (захвата одного электрона и одноэлектронной ионизации) молекулами всех пяти оснований нуклеиновых кислот при их взаимодействии с ионами H^+ , He^{2+} , и C^{6+} в диапазоне энергий столкновений от 10 keV amu до 10 MeV amu [25].

Квантово-механический расчет сечений захвата электрона многозарядными ионами C^{z+} ($z = 2-4$) у молекул урацила в диапазоне энергий столкновений 0.25–12.3 keV amu был выполнен в работах [26,27]. Вычисленные величины сечений процесса одноэлектронного захвата имеют малые значения. Например, слабо зависящее от скорости столкновения сечение захвата одного электрона многозарядным ионом C^{4+} не превышает $4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$. Однако рассчитанные в работе [25] сечения захвата электрона у молекул урацила ионами с энергией 10 keV/amu варьируются от $784.6 \cdot 10^{-16}$ для иона C^{6+} до $239 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ для протонов. Последнее сечение удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными для сечения захвата электрона у молекул урацила протонами с энергией 27–150 keV [14].

Такое значительное расхождение в величинах рассчитанных сечений объясняется, вероятно, тем, что авторы работ [26,27] под процессом захвата понимали случай, в котором образуется недиссоциированный молекулярный ион Ura^+ . В работах же [14,24,25] сечение захвата соответствовало процессу изменения зарядового состояния налетающего иона независимо от того, произошла ли фрагментация образовавшегося молекулярного иона или нет. В настоящей работе также будем рассматривать уменьшение конечного заряда налетающего иона на величину s как процесс захвата s электронов.

В задачу настоящей работы входит помимо измерения относительных сечений процессов захвата различного числа электронов многозарядными ионами Ar^{6+} у молекул аденина ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$) и урацила ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$), являющихся одной из двух комплементарных пар в РНК, также и определение сечений различных процессов фрагментации молекулярных ионов, которые образуются в результате захвата электрона и захвата с ионизацией. Для этого проводится детектирование всех ионов-фрагментов молекулярного иона, появляющихся в результате отдельного акта столкновения иона-снаряда с

молекулой. Схема фрагментации устанавливается на основе анализа корреляций между временами регистрации ионов-фрагментов.

Методика эксперимента

Для проведения исследований была использована экспериментальная методика, подробно описанная в работе [11]. Коллимированный монокинетический пучок ионов Ar^{6+} с энергией 36 keV пересекал эффузионную струю молекул. Пересечение ионного пучка и молекулярной струи происходило в области однородного электрического поля, которое направляло ионы, образовавшиеся в газе-мишени, в ионно-оптическую систему времяпролетного масс-анализатора. Эти ионы, пройдя оптическую систему масс-анализатора, имели энергию $2.5q \text{ keV}$ (где q — заряд иона-фрагмента) и дополнительно ускорялись напряжением 14 kV, после чего регистрировались детектором в счетном режиме. Благодаря дополнительному ускорению достигалась высокая и практически одинаковая эффективность регистрации ионов различной массы и заряда.

Зарядовое состояние налетающего иона $\text{Ar}^{(6-s)+}$, захватившего в процессе столкновения s электронов, определялось электростатическим анализатором. Импульсы детектора, расположенного на выходе этого анализатора, использовались в качестве временных „реперов“ для регистрирующей системы. Сигналы детектора ионов-фрагментов, расположенного на выходе времяпролетного масс-спектрометра, регистрировались в „многостоповом“ режиме, т. е. в режиме, позволяющем зафиксировать разницу времени между „репером“ и временами детектирования всех зарегистрированных ионов-фрагментов. Был рассчитан и подобран экспериментально режим работы масс-спектрометра, определяемый потенциалами его ионной оптики, который обеспечивал полный сбор образовавшихся в газовой струе ионов с начальными энергиями до 9 eV.

Эффузионная струя молекул аденина и урацила создавалась в печи при нагреве веществ, поставленных компанией „Вектон“ [28]. Для контроля за температурой использовался платиновый терморезистор фирмы „Honeywell“ 700-102AAB-B00, позволявший измерять абсолютную температуру печи с точностью $\pm 0.12\%$. Диапазон рабочих температур формирования струи молекул был (160–190)°C. Соотношение пиков в масс-спектре практически не зависело от температуры. Во время измерения масс-спектра температура поддерживалась постоянной с точностью до 1°C. Для учета фоновой составляющей в масс-спектрах была предусмотрена возможность перекрытия струи молекул из печи и проведения отдельных измерений „фон + эффект“ и „фон“ без изменения температурных условий в камере столкновений. Для устранения воды, содержащейся в исследуемых веществах, была проведена процедура их обезвоживания, которая заключалась в их прогреве в вакууме до температуры 110°C в течение нескольких

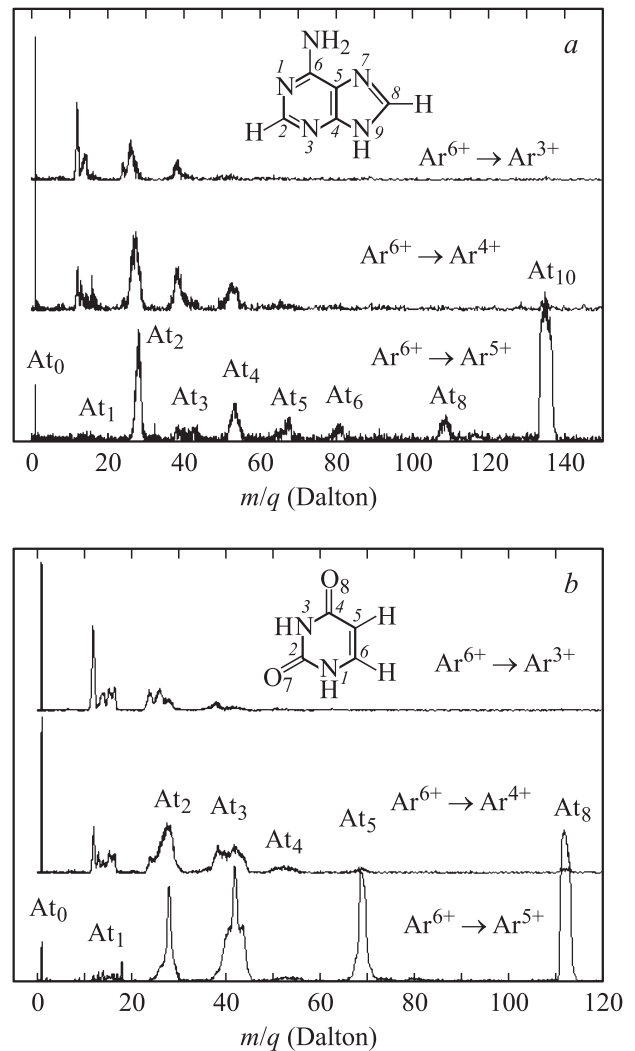
дней при постоянном масс-спектрометрическом контроле состава молекулярной струи и фона. Примесь воды в молекулярной мишени для обоих исследованных веществ может исказить данные по вероятности образования ионов H^+ и H_2^+ . Особенно важна процедура обезвоживания была при работе с молекулами урацила, при фрагментации ионов которого могут образовываться фрагменты с массой $m/q = 18$ [1,2].

Таким образом, определение относительных величин сечений проводилось на основе масс-спектров, из которых была вычтена фоновая составляющая. Сечения процессов, в которых образуются пары заряженных фрагментов, определялись путем анализа так называемой карты совпадений — трехмерного спектра, в котором по оси X отложено время регистрации первой частицы-фрагмента, по оси Y — второй частицы, а по оси Z — количество зарегистрированных пар ионов. Программа обработки давала возможность получать карты совпадений для любой комбинации порядковых номеров регистрации фрагментов, что позволяло выяснить роль процессов, в которых образуется более двух ионов-фрагментов. Для этого в состав экспериментальной установки, на которой выполнялись исследования, включен измерительно-вычислительный комплекс, оснащенный программным обеспечением, разработанный авторами настоящей работы.

Результаты и их обсуждение

На рисунке приведены типичные масс-спектры ионов-фрагментов, формирующиеся при диссоциации молекулярных ионов аденина (рис. 1, *a*) и урацила (рис. 1, *b*), образующихся при захвате у молекул одного, двух и трех электронов при столкновении с налетающим ионом Ar^{6+} с энергией 36 keV. Приведенные на рисунках масс-спектры получены в результате вычитания из экспериментальных спектров фоновой составляющей. На вставках изображены наиболее распространенные таутомерные формы молекул урацила и аденина (концентрация редких таутомеров в газовой фазе при температурах до 325°C составляет менее 1% [29]).

Интегралы масс-спектров, образованных частицами, зарегистрированными первыми, пропорциональны сечению σ^{66-s} захвата s электронов ионами Ar^{6+} , т.е. сумме всех процессов изменения зарядового состояния мишени, сопровождающих захват s электронов. Это справедливо, даже если часть энергичных ионов-фрагментов теряется из-за неполного сбора, так как для регистрации акта осуществления процесса необходимо детектирование только одного из ионов-фрагментов. Особенно это важно при изучении процессов захвата нескольких электронов, когда образуется несколько заряженных фрагментов, обладающих значительными кинетическими энергиями. В табл. 1 приведены относительные сечения (в процентах от суммарного сечения всех трех исследованных процессов) захвата одного (σ^{65}), двух (σ^{64}) и трех (σ^{63}) электронов у молекул аденина и урацила.



Масс-спектры ионов-фрагментов, формирующихся при диссоциации молекулярных ионов аденина (*a*) и урацила (*b*), образующихся при захвате у молекул одного, двух и трех электронов в столкновениях с налетающими ионами Ar^{6+} . На вставках изображены наиболее распространенные таутомерные формы молекул аденина и урацила. At_k — группы пиков ионов-фрагментов, содержащих одинаковое суммарное количество атомов — C и N для аденина ($k = 0-10$) и C, N и O для урацила ($k = 0-8$).

Для сравнения приведены данные об относительных сечениях захвата σ^{zz-s} одного, двух и трех электронов ионами Ar^{8+} с энергией 56 keV [23] и ионами F^{2+} с энергией 30 keV [30] у молекул аденина.

Практически полный сбор ионов-фрагментов, образующихся после захвата одного электрона налетающим ионом, позволил определить относительный вклад в сечение захвата одного электрона процесса захвата с ионазацией σ_{02}^{65} в табл. 1 ($\sigma^{65} = \sigma_{01}^{65} + \sigma_{02}^{65}$, нижние индексы характеризуют зарядовое состояние промежуточного молекулярного иона, образовавшегося сразу после процесса захвата одного электрона).

В рамках модели надбарьерных переходов [31–33] была проведена оценка величины отношения сечений

Таблица 1. Относительные сечения процессов захвата s электронов σ^{66-s} , захвата одного электрона σ_{01}^{65} и захвата с ионизацией σ_{02}^{65} ионами Ar^{6+} с энергией 36 keV у молекул аденина и урацила (в процентах от полных сечений)

$Ar^{6+} + Ade$	Относительные сечения, %	$Ar^{6+} + Ura$	Относительные сечения, %	$Ar^{8+} + Ade$ [23]	Относительные сечения, %	$F^{2+} + Ade$ [30]	Относительные сечения, %
σ_{01}^{65}	44.3	σ_{01}^{65}	47.9				
σ_{02}^{65}	12.8	σ_{02}^{65}	12.1				
σ^{65}	57.1	σ^{65}	59.9	σ^{87}	72.3	σ^{21}	86
σ^{64}	29.5	σ^{64}	23.8	σ^{86}	19.6	σ^{20}	13
σ^{63}	13.3	σ^{63}	16.3	σ^{85}	8.0	σ^{21}	1

процессов чистого одноэлектронного захвата и захвата с ионизацией при столкновении ионов Ar^{6+} с молекулами урацила. Предполагалось, что процесс захвата с ионизацией происходит в области межъядерных расстояний, при которых классически разрешено заселение автоионизационных состояний ионов Ar^{4+**} . Величина второго потенциала ионизации молекулы урацила, также необходимая для определения области межъядерных расстояний, была вычислена в работах [26] ($IP = 17.3$ eV) и [17] ($IP = 25.4$ eV). При использовании потенциалов ионизации из работы [26] было получено отношение $\sigma_{01}^{65}/\sigma_{02}^{65} = 43/14$, хорошо согласующееся с экспериментальными результатами (табл. 1).

Как видно из приведенных на рисунке масс-спектров, захват нескольких электронов у исследуемых молекул ведет в основном к образованию легких молекулярных фрагментов ($m/q < 40$) и однозарядных атомарных ионов (группа At_1). Разделение на группы $At_k H_n^+$ ($k = 0-10$, $n = 0-5$ для аденина и $k = 0-8$, $n = 0-4$ для урацила) соответствует суммарному содержанию в составе ионов-фрагментов k атомов C, N и O. Захват одного электрона ведет к образованию широкого спектра молекулярных фрагментов, а также недиссоциированных молекулярных ионов Ade^+ и Ura^+ . При захвате одного электрона ионом Ar^{6+} у молекулы аденина вследствие процесса захвата с ионизацией образуется двухзарядный ион Ade^{2+} ($m/q = 67.5$). Образование двухзарядного иона наблюдалось также в процессе захвата одного электрона ионом F^{2+} [30,34] и ионом Ar^{8+} [23]. При этом, как и в исследованном в настоящей работе случае, процесс захвата двух электронов не приводил к статистически значимому образованию иона Ade^{2+} . Это может быть объяснено небольшой величиной сечения процесса чистого захвата двух электронов по сравнению с процессом захвата двух электронов с дополнительной ионизацией мишени. Действительно, анализ карты совпадений указывает на высокую вероятность образования трех и более ионов-фрагментов при захвате двух электронов ионом Ar^{6+} у молекулы аденина.

В табл. 2 приведены относительные сечения образования ионов-фрагментов, образующихся в процессе захвата одного электрона ионами Ar^{6+} у молекул аденина, и проведено сравнение полученных данных с относительными сечениями образования фрагментов при ионизации таких молекул электронами [1,2], фотонами с энергией 20 eV [7] и протонами 80 keV [12].

В масс-спектре, соответствующем ионизации молекул аденина электронным ударом [1,2], экспериментально наблюдается 58 пиков, многие из которых имеют низкую интенсивность (каждый менее 0.5% от суммарной интенсивности). В табл. 2 приведены относительные сечения образования 23 наиболее интенсивных фрагментов. Их суммарное сечение составляет 90.5% от полного сечения ионизации электронным ударом. Большинство из приведенных фрагментов наблюдается и при фотоионизации молекул аденина [7], суммарное сечение образования этих фрагментов составляет 99.5% полного сечения. Среди пиков, наблюдаемых в масс-спектрах, образующихся при электронном ударе и фотоионизации, нет пика Ade^{2+} и пиков, соответствующих атомарным ионами, в том числе и протонам.

В верхней части табл. 2 проведено сравнение имеющихся данных с результатами работы [12], в которой были получены относительные сечения образования различных групп фрагментов ионов аденина $At_k H_n^+$ ($At = C, N$; $k = 0-10$, $n = 0-5$) в процессе захвата электрона протонами (EC) и прямой ионизации протонным ударом (DI). При анализе данных работы [12] группа ионов $At_1 H_n^+$ с массами $m/q = 12-19$ была исключена из рассмотрения, поскольку сами авторы работы предполагали ее фоновую природу.

Основное отличие результатов настоящей работы от данных работы [12], как видно из табл. 2, связано с ролью процесса образования молекулярного иона Ade^+ при захвате электрона ионом Ar^{6+} и ионизацией молекулы аденина протоном вследствие как захвата одного электрона, так и прямой ионизации. Следует отметить, что в приведенных в работах [23,30,34] масс-спектрах ионов-фрагментов, образующихся при захвате одного электрона ионами, основной по величине пик соответствует, так же как и в настоящей работе, недиссоциированному молекулярному иону Ade^+ .

В табл. 3 приведены относительные сечения образования ионов-фрагментов, образующихся в процессе захвата одного электрона ионами Ar^{6+} у молекул урацила, и проведено сравнение полученных данных с относительными сечениями образования фрагментов при ионизации молекул электронами [1,2], фотонами с энергией 20 eV [7] и протонами [13].

В масс-спектре, образующемся при ионизации молекул урацила электронным ударом [1,2], эксперименталь-

Таблица 2. Относительные сечения образования ионов-фрагментов в процессе захвата одного электрона ионами Ar^{6+} у молекул аденина (в процентах от полных сечений)

m/q	Ионы-фрагменты (группы)	Ar^{6+} , %	e^- [1,2], %	$h\nu$ [7], %	H^+ [12],%	
					EC	DI
135–130	$At_{10}H_n^+$ (At = C, N)	46.6	46.0	17.2	10.0	19.6
125–116	$At_9H_n^+$	2.0	0.8	0.6		
115–105	$At_8H_n^+$	6.2	12.8	10.5	4.5	5.5
104–90	$At_7H_n^+$	0.9	2.0	1.4	1.4	1.1
89–75	$At_6H_n^+$	3.5	6.4	9.4	3.8	5.4
74–60	$At_5H_n^+$	7.4	6.9	10.6	8.9	7.8
59–47	$At_4H_n^+$	6.7	10.2	13.0	14.9	12.2
46–35	$At_3H_n^+$	1.4	5.0	9.2	14.5	12.3
34–20	$At_2H_n^+$	20.9	9.9	28.1	38.1	33.0
1	H^+	4.5			3.9	3.1
m/q	Ионы-фрагменты	Ar^{6+} , %	e^- [1,2], %	$h\nu$ [7], %		
135	$C_5H_5N_5^+$	45.3 ± 3	49.26	15.70		
134	$C_5H_4N_5^+$	1.3 ± 0.2	1.33	1.57		
119	$C_5H_3N_4^+$	0.4 ± 0.1	0.50	0.47		
118	$C_5H_2N_4^+$	1.6 ± 0.2	0.41			
108	$C_4H_4N_4^+$	6.2 ± 0.7	12.34	8.95		
107	$C_4H_3N_4^+$, $C_5H_5N_3^+$		0.83	1.57		
92	$C_4H_2N_3^+$, $C_5H_4N_2^+$	0.9 ± 0.3	0.64	1.41		
81	$C_3H_3N_3^+$, $C_2HN_4^+$, $C_4H_5N_2^+$	1.9 ± 0.3	4.40	7.85		
80	$C_3H_2N_3^+$, $C_2N_4^+$, $C_4H_4N_2^+$	1.6 ± 0.3	1.47	1.57		
70	$C_2H_4N_3^+$	1.7 ± 0.3	1.61	2.67		
68	$C_2H_2N_3^+$, $C_3H_4N_2^+$	0.5 ± 0.2	0.25			
67.5	Ade^{2+}	2.4 ± 0.3				
67	$C_3H_3N_2^+$, $C_2HN_3^+$	0.5 ± 0.2	0.92	1.57		
66	$C_3H_2N_2^+$, $C_2N_3^+$	1.2 ± 0.4	2.84	6.44		
65	$C_3HN_2^+$	0.5 ± 0.2	0.78			
64	$C_3N_2^+$	0.6 ± 0.2	0.37			
54	$C_2H_2N_2^+$, $C_3H_4N^+$	3.0 ± 0.6	5.09	8.63		
53	$C_2HN_2^+$, $C_3H_3N^+$	3.7 ± 0.6	3.44	4.40		
43	$CH_3N_2^+$, $C_2H_5N^+$	1.4 ± 0.3	1.97	5.34		
42	$CH_2N_2^+$, $C_2H_4N^+$		0.23	2.51		
41	CHN_2^+ , $C_2H_3N^+$		0.46	1.10		
29	CH_3N^+	6.0 ± 1	1.61	9.42		
28	CH_2N^+ , N_2^+	8.1 ± 1	8.44	17.27		
27	HCN^+	6.8 ± 1	0.83	1.57		
1	H^+	4.5 ± 0.5				

но наблюдается 53 пика, многие из которых так же, как при ионизации молекулы аденина, имеют низкую интенсивность. В табл. 3 приведены относительные сечения образования 25 наиболее интенсивных фрагментов. Их суммарное сечение составляет 98% от полного сечения ионизации электронным ударом. Большинство из приведенных фрагментов наблюдается и при фотоионизации молекул урацила [7]. Суммарное сечение образования этих фрагментов составляет также 98% полного сечения.

В верхней части табл. 3 проведено сравнение имеющихся данных с результатами работы [13], в которой были получены относительные сечения образования различных групп $At_kH_n^+$ (At = C, N, O, $k = 0-8$, $n = 0-4$) фрагментов ионов урацила в процессе захвата электрона

протонами (EC) и прямой ионизации протонным ударом (DI). Так же как и в случае с молекулой аденина, данные об относительном сечении образования недиссоциированного молекулярного иона при захвате одного электрона ионом Ar^{6+} и при ионизации молекулы урацила протонами сильно расходятся. Это различие может быть объяснено различной степенью возбуждения образующегося молекулярного иона из-за зависимости от механизма процесса ионизации молекулы. Так, например, в процессе ионизации квантами с энергией существенно выше потенциала ионизации [7] ($IP_{Ade} = 8.4 \text{ eV}$ [2,7], $IP_{Ura} = 9.3 \text{ eV}$ [2,17]) вследствие резонансности процесса фотоионизации возможно с высокой вероятностью образование возбужденных молекулярных ионов, что, по-видимому, и приводит к уменьшению вероятности

Таблица 3. Относительные сечения образования ионов-фрагментов в процессе захвата одного электрона ионами Ar^{6+} у молекул урацила $C_4H_4N_2O_2$ (в процентах от полных сечений)

m/q	Ионы-фрагменты (группы)	Ar^{6+} , %	e^- [2,3], %	$h\nu$ [7], %	H^+ [13], %	
					EC	DI
112–111	$At_8H_n^+$ (At = C, N, O)	31.7 ± 3.2	30.1	14.1	10.2	14
70–67	$At_5H_n^+$	21.2 ± 2.4	24.8	19.5	11.4	13.7
56–50	$At_4H_n^+$	1.4 ± 0.3	1.2	1.1	3.2	3.1
44–38	$At_3H_n^+$	25.4 ± 3.2	27.2	42.1	40.0	37.2
29–25	$At_2H_n^+$	12.0 ± 2.8	11.9	21.4	25.6	22.6
12–18	AtH_n^+	5.7 ± 1.3	4.8	1.8	6.4	5.3
1	H^+	3.5 ± 0.4			2.6	2.6
m/q	Ионы-фрагменты	Ar^{6+} , %	e^- [1,2], %	$h\nu$ [7], %		
112	$C_4H_4N_2O_2^+$	32.2 ± 3	30.13	14.1		
70	$C_3H_4NO^+$, $C_2H_2N_2O^+$, $C_2NO_2^+$	4.3 ± 0.8	1.82	0.9		
69	$C_3H_3NO^+$, $C_2HN_2O^+$	14.1 ± 2.1	18.45	11.7		
68	$C_3H_2NO^+$, $C_2N_2O^+$	2.1 ± 0.4	4.30	7.4		
67	C_3HNO^+ , $C_4H_3O^+$	0.7 ± 0.2	0.51			
44	CH_2NO^+ , N_2O^+	1.6 ± 0.3	1.11	0.9		
43	$CHNO^+$, $C_2H_3O^+$	2.8 ± 0.5	1.31	2.2		
42	CNO , $CH_2N_2^+$, $C_2H_2O^+$	10.4 ± 1.5	13.41	22.4		
41	$C_2H_3N^+$, C_2HO^+ , CHN_2^+	5.4 ± 0.8	5.32	11.2		
40	$C_2H_2N^+$, $C_3H_4^+$, C_2O^+	3.1 ± 0.5	4.78	5.6		
39	C_2HN^+ , $C_3H_3^+$	1.7 ± 0.3	1.28	0.4		
38	C_2N^+ , $C_3H_2^+$	0.5 ± 0.2	0.63			
29	CHO^+ , CH_3N^+	1.8 ± 0.3	0.54	0.7		
28	CH_2N^+ , CO^+ , N_2^+	6.7 ± 0.8	9.68	19.3		
27	HCN^+ , $C_2H_3^+$	2.3 ± 0.4	0.80	0.9		
26	CN^+ , $C_2H_2^+$	0.7 ± 0.2	0.88	1.1		
25	C_2H^+	0.4 ± 0.1	0.17			
18	H_2O^+	2.8 ± 0.5	3.47	0.9		
17	OH^+ , NH_3^+	0.6 ± 0.1	0.63	0.2		
16	O^+ , NH_2^+ , CH_4^+	0.6 ± 0.1	0.11			
15	NH^+ , CH_3^+	0.3 ± 0.1	0.09			
14	N^+ , CH_2^+	0.5 ± 0.1	0.37			
13	CH^+	0.4 ± 0.1	0.14			
12	C^+	0.3 ± 0.1	0.06			
1	H^+	3.5 ± 0.4				

образования недиссоциированных молекулярных ионов (табл. 2 и 3).

Как видно из приведенных данных, не все наблюдаемые в масс-спектрах пики допускают однозначную идентификацию, поскольку могут иметь различный состав при равной массе. Так, например, при фрагментации молекулярного иона аденина $C_5H_5N_5^+$ наблюдается фрагмент с массой $m/q = 81$. Молекулярный ион $C_3H_3N_3^+$, имеющий эту массу, может образоваться за счет отрыва от исходного иона нейтрального фрагмента $C_2H_2N_2$. Очевидно, что этот процесс образования иона-фрагмента будет энергетически более выгодным, чем ступенчатый процесс последовательного отрыва двух групп CHN , рассмотренный в работе [7]. С другой стороны, возможно образование иона-фрагмента $C_4H_5N_2^+$ в процессе, сопровождающемся отрывом радикала CN_2 или, что энергетически менее выгодно, радикала CN и атома N . Эти процессы все же менее

вероятны, потому что маловероятно сохранение всех атомов водорода у иона-фрагмента. Массу $m/q = 81$ имеет и молекулярный ион $C_2HN_4^+$. При фрагментации молекулярного иона урацила $C_4H_4N_2O_2^+$, в состав которого входят атомы кислорода, еще больше ионов-фрагментов могут иметь одинаковую массу (табл. 3). В некоторых случаях анализ структурной формулы молекулы все же позволяет сделать предположения о вероятности образования того или иного фрагмента. Например, образование фрагментов $m/q = 44 N_2O^+$, $m/q = 28 N_2^+$, $m/q = 17 NH_3^+$ и $n/q = 16 CH_4^+$ требует осуществления реакции ассоциации атомов, не имеющих непосредственной связи в исходной молекуле, что и делает образование этих и подобных им фрагментов маловероятными. Тем не менее при осуществлении ступенчатых процессов, сопровождающихся изомеризацией образующихся молекулярных ионов, их образование нельзя исключить.

Таблица 4. Относительная интенсивность пар ионов, образующихся при фрагментации двухзарядных ионов аденина

Ион 2 m/q	Ион 1 m/q			
	1	27	28	29
27	13			
28	17	100	27	
29		35	80	
38	6	8	17	7
39		16	15	
40			16	
42			9	7
43			21	
51			6	
52	7	20	41	16
53	7	43	80	33
54		32	51	13
55		18	25	10
79			26	10
80		15	35	15
81		12	20	

Примечание. Ион 1 — легкий фрагмент, зарегистрированный первым, Ион 2 — более тяжелый фрагмент, зарегистрированный вторым. Нормировка проведена по пику на карте совпадений с координатами Ион 1 $m/q = 27$ и Ион 2 $m/q = 28$, имеющему максимальную интенсивность, равную 100.

Таблица 5. Относительная интенсивность пар ионов, образующихся при фрагментации двухзарядных ионов урацила

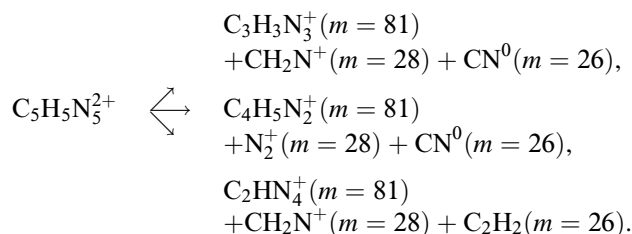
Ион 2 m/q	Ион 1 m/q										
	1	26	27	28	29	39	40	41	42	43	44
28	45	16	56	8							
29	14	26	41	29							
38	31			16	8						
39	37		8	15	18						
40	34		14	43	38						
41	25	11	28	46	10						
42	16	33	20	87	23	11	37	32			
43	12	28	23	99	4	32	88	90	68		
44	5	23	21	70		29	100	62	50	4	
68				6					13	24	46
69			4	6	5				25	55	
70	5		4						31		

Примечание. Нормировка проведена по пику на карте совпадений с координатами Ион 1 $m/q = 40$ и Ион 2 $m/q = 44$, имеющему максимальную интенсивность, равную 100.

Дополнительная информация, позволяющая в ряде случаев определить каналы процесса фрагментации молекулярных ионов, может быть получена из анализа карты совпадений, получаемой для процесса захвата с ионизацией, в котором процесс фрагментации молекулярного иона происходит с образованием двух заряженных фрагментов. Относительные интенсивности основных по своему вкладу каналов процесса диссоциации ионов Ade^{2+} и Ura^{2+} приведены в табл. 4 и 5 (в таблицах

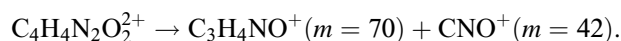
приведены только пары ионов-фрагментов с интенсивностью, превышающей 4% от самого интенсивного пика на карте совпадений). Как видно из состава пар и суммарного баланса масс ионов, процесс фрагментации двухзарядных молекулярных ионов происходит в основном не только с образованием двух однозарядных ионов-фрагментов разных масс, но и нейтральных фрагментов.

Из данных, приведенных в табл. 4, следует, что при фрагментации молекулярного иона аденина Ade^{2+} образование рассмотренного выше иона-фрагмента $m/q = 81$ сопровождается отрывом от родительского иона-фрагмента с массой $m/q = 28$. Эти пары ионов могут возникать в следующих реакциях (нейтральные фрагменты могут быть и отдельными атомами, но образование молекулярных фрагментов все же наиболее энергетически выгодно):



Таким образом, поскольку процесс фрагментации, сопровождающийся образованием молекулярного иона N_2^+ , представляется маловероятным, а из группы $\text{C}_2\text{H}_k\text{N}_4^+$ нельзя сконструировать массу 79, можно предположить, что массам $m/q = 79-81$, приведенным в табл. 2, соответствуют, скорее всего, фрагменты $\text{C}_3\text{H}_k\text{N}_3^+$, а не $\text{C}_4\text{H}_m\text{N}_2^+$ и $\text{C}_2\text{H}_p\text{N}_4^+$.

При фрагментации двухзарядных ионов урацила, также с большой вероятностью образуются ионы-фрагменты с массой $m/q = 28$ (табл. 5). Однако в случае корреляции этих фрагментов с ионами, имеющими массу $m/q = 68$ или 69, фрагмент $m/q = 28$ должен быть идентифицирован как ион CO^+ , а не CH_2N^+ , как в случае аденина. Интересно, что в отличие от двухзарядного иона аденина для двухзарядного иона урацила заметную вероятность имеют каналы диссоциации только на заряженные фрагменты, например, такие как $m/q = 70 + m/q = 42$. В этом случае возможна однозначная идентификация фрагментов, образующихся в следующей реакции:



Проведенный анализ позволяет, на наш взгляд, предположить, что ионы-фрагменты с массами 67–70 в табл. 3, скорее всего, должны быть идентифицированы как $\text{C}_3\text{H}_k\text{NO}^+$, а не $\text{C}_2\text{H}_m\text{N}_2\text{O}^+$.

Заключение

Измерены относительные сечения захвата определенного числа электронов ионами Ar^{6+} у молекул аденина и

урацила. Выделен вклад процесса захвата с ионизацией в полное сечение захвата одного электрона. Измерены относительные сечения образования ионов-фрагментов, сопровождающие процесс захвата одного электрона. Показано, что относительные вероятности основных каналов этих процессов фрагментации в целом близки к вероятностям аналогичных процессов при ионизации молекул электронами с энергиями в диапазоне максимума сечения ионизации молекул электронным ударом.

Из полученных результатов следует также, что при захвате двух и более электронов число ионов-фрагментов, образующихся при диссоциации промежуточного многозарядного молекулярного иона, со значительной вероятностью превышает число захваченных электронов, т.е. процессы захвата нескольких электронов часто сопровождаются дополнительной ионизацией молекул-мишени, что согласуется с результатами работы [24].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ-10-07-00006-а).

Список литературы

- [1] NIST Mass Spectral Search Program. // <http://chemdata.nist.gov>
- [2] NIST Chemistry WebBook. // <http://webbook.nist.gov/chemistry>
- [3] *Shafranyosh I.I., Sukhoviya M.I., Shafranyosh M.I.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2006. Vol. 39. P. 4155.
- [4] *Шафраньош И.И., Суховия М.И., Шафраньош М.И., Шимон Л.Л.* // ЖТФ. 2008. Т. 78. Вып. 12. С. 7.
- [5] *Denjfl S., Sonnweber B., Hanel G., Scheier P., Märk.* // Int. J. Mass Spectr. 2004. Vol. 238. P. 47.
- [6] *Coupiér B., Farizon B., Farizon M., Gaillard M.J., Gobet F., de Castro Faria N.V., Jalbert G., Ouaskit S., Carré M., Gstir B., Hanel G., Denjfl S., Feketeova L., Scheir P., Märk T.D.* Eur. Phys. J. D. 2002. Vol. 20. P. 459.
- [7] *Jochims H.-W., Schwel M., Baumgärtel H., Leach S.* // Chem. Phys. 2005. Vol. 314. P. 263.
- [8] *Veshapidze G., Nomura M., Nishide T., Rajgara F.A., Shiromaru H., Achiba Y., Kobayashi N.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2004. Vol. 37. P. 2969.
- [9] *Alvarado F., Hoekstra R., Schlathölter T.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2005. Vol. 38. P. 4085.
- [10] *Siegmann B., Werner U., Mann R.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2005. Vol. 233. P. 182.
- [11] *Афросимов В.В., Басалаев А.А., Морозов Ю.Г., Панов М.Н., Смирнов О.В., Тропп Э.А.* // ЖТФ. 2011. Т. 85. Вып. 5. С. 9.
- [12] *Tabet J., Eden S., Feil S., Abdoul-Carime H., Farizon B., Farizon M., Ouaskit S., Märk T.D.* // Int. J. Mass Spectrom. 2010. Vol. 292. P. 53.
- [13] *Tzbet J., Eden S., Feil S., Abdoul-Carime H., Farizon B., Farizon M., Ouaskit S., Märk T.D.* // Phys. Rev. A. 2010. Vol. 81. P. 0127 711.
- [14] *Tabet J., Eden S., Feil S., Abdoul-Carime H., Farizon B., Farizon M., Ouaskit S., Märk T.D.* // Phys. Rev. A. 2010. Vol. 82. P. 022 703.
- [15] *Le Padellec A., Moretto-Capelle P., Richard Viard M., Champeaux J.-P., Cafarelli P.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2008. Vol. 101. P. 012 007.
- [16] *Moretto-Capelle P., Le Padellec A., Brière G., Massou S., Franceries F.* // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 127. P. 234 311.
- [17] *Champeaux J.-P., Carcabal P., Sence M., Moretto-Capelle P., Cafarelli P.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2011. Vol. 44, P. 045 205.
- [18] *de Vries J., Hoekstra R., Morgenstern R., Schlathölter T.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2002. Vol. 35. P. 4373.
- [19] *Schlathölter T., Alvarado F., Hoekstra R.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2005. Vol. 233. P. 62.
- [20] *Alvarado F., Bari S., Hoekstra R., Schlathölter T.* // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 127. P. 034 301.
- [21] *de Vries J., Hoekstra R., Morgenstern R., Schlathölter T.* // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 91. P. 053 401.
- [22] *de Vries J., Hoekstra R., Morgenstern R., Schlathölter T.* // Physical Scripta. 2004. Vol. T110. P. 336.
- [23] *Bernard J., Brédy R., Chen L., Martin S., Wei B.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2006. Vol. 245. P. 103.
- [24] *Abbas I., Champion C., Zarour B., Lasri B., Hanssen J.* // Phys. Med. Biol. 2008. Vol. 53. P. N41.
- [25] *Lekadir H., Abbas I., Champion C., Fojón O., Rivarola R.D., Hanssen J.* // Phys. Rev. A. 2009. Vol. 79. P. 062 710.
- [26] *Bacchus-Montabonel M.C., Labuda M., Tergiman Y.S., Sienkiewicz J.E.* // Phys. Rev. A. 2005. Vol. 72. P. 052 706.
- [27] *Bacchus-Montabonel M.C., Tergiman Y.S., Tabi D.* // Phys. Rev. A. 2009. Vol. 79. P. 012 710.
- [28] <http://www.vektion.ru>
- [29] *Colarusso P., Zhang K., Guo B., Bernath P.F.* // Chem. Phys. Lett. 1997. Vol. 269. P. 39.
- [30] *Li B., Ma X., Zhu X.L., Zhang S.F., Liu H.P., Feng W.T., Qian D.B., Zhang D.C., Chen L., Brédy R., Montagne G., Bernard J., Martin S.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2009. Vol. 42. P. 075 204.
- [31] *Bárány A., Astner G., Cederquist H., Danared H., Huldt S., Hvelplund P., Johnson A., Knudsen H., Liljeby L., Rensfelt K.-G.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Resl. B. 1985. Vol. 9. P. 397.
- [32] *Niehaus A.* // J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1986. Vol. 19. P. 2925.
- [33] *Ryufuku H., Sasaki K., Watanabe T.* Phys. Rev. A. 1980. Vol. 21. P. 475.
- [34] *Brédy R., Bernard J., Chen L., Wei B., Salmoun A., Bouchama T., Buchet-Poulizac, Martin S.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2005. Vol. 235. P. 392.