

02

## Ионизация молекул глицина $\alpha$ -частицами keV-энергий

© В.В. Афросимов<sup>1</sup>, А.А. Басалаев<sup>1,¶</sup>, В.В. Кузьмичев<sup>1,2</sup>,  
М.Н. Панов<sup>1</sup>, О.В. Смирнов<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский Академический университет —  
научно-образовательный центр нанотехнологий РАН

¶ E-mail: a.basalaev@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 18 октября 2016 г.

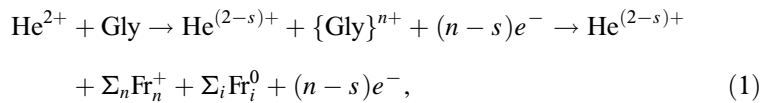
Методом „многостоповой“ времяпролетной масс-спектрометрии исследован механизм радиационных повреждений молекул глицина, находящихся в газовой фазе, при взаимодействии с ионами  $\text{He}^{2+}$  с энергией  $E_p = 4 \text{ keV/a.m.u.}$  Впервые измерены относительные сечения различных элементарных процессов, происходящих при однократных столкновениях молекул глицина с ионами. Обнаружено различие в фрагментации промежуточных двухзарядных ионов, формирующихся в процессах захвата одного электрона с ионизацией и двухэлектронного захвата, что объясняется разницей в энергии возбуждения молекулярных ионов.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.07.44470.16531

Исследования взаимодействия молекул аминокислот, находящихся в газовой фазе, с различными частицами и излучением обусловлены их биологической значимостью (например, [1] и ссылки в ней). Фрагментация ионов глицина ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ) — простейшей из протеиногенных аминокислот, изучалась особенно интенсивно, что, в частности, связано с обнаружением этой молекулы в свободном состоянии в межзвездной среде [2] и в образцах пыли кометы 81P/Wild 2, доставленных на Землю космическим зондом [3], а также возможной ролью внеземных аминокислот в возникновении жизни на Земле.

Целью настоящей работы было получение экспериментальных данных, которые могут быть использованы для проверки квантово-химических расчетов, и исследование механизма радиационных повреждений молекулы глицина (Gly) при взаимодействии с ионами, основанное на оценке кинетической энергии образующихся ионов-

фрагментов и измерения относительных сечений элементарных процессов (1) изменения зарядового состояния партнеров столкновения

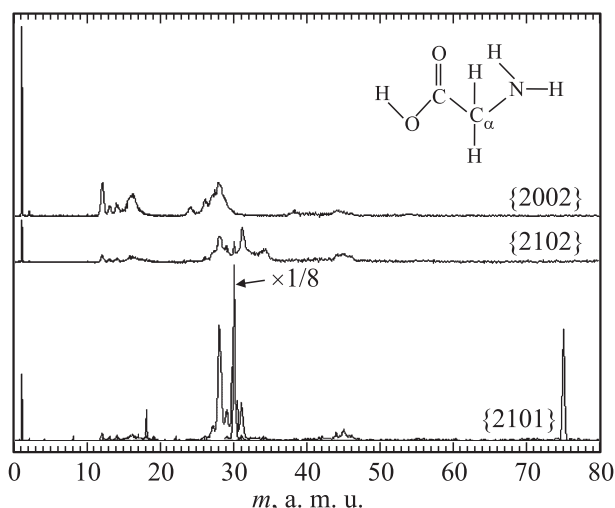


где  $\{\text{Gly}\}^{n+}$  — промежуточное состояние молекулярного иона, образующегося в процессе захвата  $s$ -электронов ионом  $\text{He}^{2+}$  ( $s = 1, 2$ );  $\text{Fr}_n^{+}$  — ионы-фрагменты, как правило, однозарядные;  $\text{Fr}_i^0$  — нейтральные фрагменты;  $(n-s)$  — число свободных электронов, возникающих в процессах захвата. При обозначении процессов использованы четыре числа, соответствующих зарядовым состояниям взаимодействующих частиц  $\{2(2-s)0n\}$ .

Для проведения исследований была использована экспериментальная методика [4,5], основанная на „многоstopовом“ времяпролетном анализе зарядового и массового состава ионов-фрагментов, образующихся в процессах (1), при одновременной фиксации заряда налетающего иона после взаимодействия с молекулой. Мишень молекул в газовой фазе с плотностью, обеспечивающей режим однократных столкновений, создавалась при нагреве кристаллического глицина до температуры  $146 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Определение относительных величин сечений элементарных процессов проводилось на основе масс-спектров ионов-фрагментов, которые после вычитания фона нормировались на интеграл тока пучка налетающих ионов и количество вещества, прошедшего через область взаимодействия и сконденсировавшегося на датчике кварцевых микровесов за время измерения. Заряд промежуточного молекулярного иона  $\{\text{Gly}\}^{n+}$  экспериментально определялся по количеству одновременно образовавшихся ионов-фрагментов и их зарядовому состоянию.

Типичные масс-спектры ионов-фрагментов, образующихся в процессах одноэлектронного захвата  $\{2101\}$ , захвата с ионизацией  $\{2102\}$  и двухэлектронного захвата  $\{2002\}$  приведены на рисунке. Относительная интенсивность наблюдаемых ионов-фрагментов приведена в табл. 1. Идентификация ионов-фрагментов основана на результатах расчетов, выполненных в работе [6], и на исследованиях фотоионизации глицина, в том числе с использованием дейтерированных молекул [7,8]. Однократная ионизация молекулы глицина, как и большинства аминокислот, сопровождается фрагментацией [4-9]. Основной по величине сечения



Масс-спектры ионов-фрагментов, образующихся в процессах одноэлектронного захвата {2101}, захвата с ионизацией {2101} и двухэлектронного захвата {2002}. Часть спектра {2101}, соответствующая массе 30 а.м.у., умножена на 1/8. На вставке изображена структурная формула глицина.

канал процесса фрагментации иона  $\text{Gly}^+$  обусловлен простым разрывом  $\text{C}_\alpha\text{-C}$ -связи (вставка на рисунке) и осуществляется при энергии возбуждения молекулярного иона  $E_{ex} = 0.36 \text{ eV}$  [6–8]. Основной пик в масс-спектре с  $m = 30 \text{ a.m.u.}$  имеет сателлиты с массами  $m = 28, 29$  и  $31 \text{ a.m.u.}$ , образующиеся благодаря миграции или отрыву атомов водорода. В пик с массой  $m = 31 \text{ a.m.u.}$  дает вклад  $\sim 1.5 \text{ rel.u.}$  изотопная составляющая основного пика с  $m = 30 \text{ a.m.u.}$  [10].

В столбце  $\Sigma$  табл. 1 приведены суммарные интенсивности ионов, наблюдаемые во всех исследованных процессах, в том числе захвата одного электрона с двукратной ионизацией {2103} и захвата двух электронов с ионизацией {2003}. Суммарные интенсивности пиков ионов-фрагментов, измеренные в работе [9] при взаимодействии молекул глицина с ионами  $\text{He}^{2+}$  с энергией  $6.7 \text{ keV/a.m.u.}$  (скорость  $V_p = 0.52 \text{ a.u.}$ ), хорошо согласуются с полученными в настоящей работе. Следует отметить, что интенсивности пиков ионов-фрагментов, образующихся при фрагментации однозарядного иона глицина, формируемого в процессе

**Таблица 1.** Относительная интенсивность ионов-фрагментов, образующихся в процессах захвата одного и двух электронов. Интенсивность ионов, образующихся в процессах  $\{210n\}$   $n = 1, 2$  и  $\{2002\}$ , и суммарная интенсивность зарегистрированных ионов-фрагментов ( $\Sigma$ ). Данные нормированы на суммарную интенсивность  $\Sigma$  иона-фрагмента с массой 30 a.m.u.

$m/g$	ID	{2101}	{2102}	{2002}	$\Sigma$	$\Sigma[9]$
1	H <sup>+</sup>	6.4	4.7	58.3	90.1	92
2	H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.1	0.1	1.2	1.9	1.5
12	C <sup>+</sup>	1.0	1.0	10.5	15.7	16.3
13	CH <sup>+</sup>	0.4	0.4	3.2	5.2	4.2
14	CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , N <sup>+</sup>	0.7	0.6	4.4	7.5	8.4
16	NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , O <sup>+</sup>	1.2	1.2	9.4	15.4	16.4
17	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , OH <sup>+</sup>	0.5	0.3	3.1	5.5	4
24	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.2	0.3	2.9	4.4	4
27	HCN <sup>+</sup>	2.3	1.9	7.3	14.7	8.6
28	HCNH <sup>+</sup>	13.4	3.6	12.5	34.5	39
29	NH <sub>2</sub> CH <sup>+</sup>	5.4	1.5	5.1	15.0	8.9
30	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	96.4	1.3	1.5	100	100
44	CO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.6	0.8	1.5	3.7	2
45	COOH <sup>+</sup>	1.4	1.3	1.0	4.6	4.9
46	HCOOH <sup>+</sup>	0.6	0.8	0.5	2.4	0.38
74	(Gly-H) <sup>+</sup>	0.4	0.2		0.6	
75 + 76	Gly <sup>+</sup>	5.9			5.9	3.8

одноэлектронного захвата, удовлетворительно согласуются с данными по ионизации глицина электронным ударом [9–11]. Как видно из табл. 1, наблюдается существенная разница между суммарной интенсивностью ионов-фрагментов и интенсивностью ионов-фрагментов, образующихся при фрагментации однозарядного молекулярного иона. Это, очевидно, связано со значительной ролью процессов с многократной ионизацией молекулы мишени. Относительные величины сечений различных элементарных процессов приведены в табл. 2, в которой за 100 rel.u. принято суммарное сечение захвата одного электрона  $\Sigma_n\{210n\}$ .

Из приведенных данных следует, что при фрагментации промежуточных многозарядных молекулярных ионов Gly<sup>*n*+</sup> ( $n \geq 2$ ) с высокой вероятностью происходит образование легких фрагментов,

**Таблица 2.** Относительные сечения элементарных процессов  $\{2(2-s)0n\}$ . Относительное количество протонов, образующихся в процессе  $\{2(2-s)0n\}$ , от общего числа зарегистрированных протонов

Процесс	Относительное сечение, rel.u.	$N_{s,n}(\text{H}^+)/\Sigma_{s,n}N_{s,n}(\text{H}^+)$ , %
$\Sigma_n\{210n\}$	100	13.1
{2101}	$91.3 \pm 5$	7.2
{2102}	$7.6 \pm 1$	5.2
{2103}	$1.1 \pm 0.3$	0.7
$\Sigma_n\{200n\}$	$52.4 \pm 5$	86.9
{2002}	$42.1 \pm 3$	64.7
{2003}	$10.2 \pm 2$	22.2

таких как  $\text{HCNH}^+$  ( $m = 28$  a.m.u.), его сателлитов, группы ионов с массами 12–18 a.m.u. и протонов (табл. 2). Вероятность образования двухзарядных ионов-фрагментов оценивается нами ниже 0.05 rel.u. Незначительная вероятность появления двухзарядных фрагментов с массой  $m = 28.5$  a.m.u. при ионизации глицина электронным ударом отмечалась в работе [11]. При исследовании динамики фрагментации ионов  $\text{Gly}^{2+}$ , образующихся при взаимодействии молекул глицина с ионами  $\text{Xe}^{25+}$  ( $Vp = 0.35$  a.u.), также с незначительной вероятностью наблюдались пики двухзарядных ионов-фрагментов с массами 28.5, 27.5 и 14.5 a.m.u. [12].

Анализ двумерной карты совпадений, в которой по оси абсцисс отложено время регистрации первого иона-фрагмента, а по оси ординат — второго, позволяет получить данные о сечениях образования пар ионов-фрагментов, которые приведены в табл. 3. Для уменьшения размеров таблицы пары ионов просуммированы по диапазонам масс, соответствующим основным группам фрагментов, наблюдаемым в масс-спектрах (см. рисунок). Как видно из приведенных данных, для процесса захвата двух электронов характерно образование более мелких фрагментов, чем для процесса захвата с ионизацией. Например, как следует из детальной карты совпадений, простой разрыв  $\text{C}_\alpha\text{—C}$  связи у молекулярного иона  $\text{Gly}^{2+}$ , ведущий к образованию пары ионов-фрагментов  $\text{NH}_2\text{CH}_2^+$  и  $\text{COOH}^+$ , для процесса {2102} имеет сечение 0.4 rel.u., а для процесса {2002} — 0.1 rel.u., при том что полное

**Таблица 3.** Относительные сечения образования пар ионов при фрагментации двухзарядных ионов  $\text{Gly}^{2+}$ , образующихся в процессах захвата электрона с ионизацией {2102} и в процессе двухэлектронного захвата {2002}

Процесс	$\sigma\{2102\}$ , rel.u.			$\sigma\{2002\}$ , rel.u.		
	1	12–18	24–31	1	12–18	24–31
$m(\text{Ion1})$ a.m.u						
$m(\text{Ion2})$ a.m.u						
12–18	1.4	0.4		12.7	3.1	
24–31	1.8	1.0		12.6	4.4	2.3
37–46	0.3	0.3	1.4	2.3	1.0	2.3
50–55	$\sim 0.03$			0.4		
60–65	$\sim 0.01$			0.1		
73–74	$\sim 0.01$			$\sim 0.03$		

сечение процесса {2002} в  $\sim 5.5$  раз больше сечения процесса {2102} (табл. 2).

Заметное различие фрагментации промежуточных двухзарядных ионов  $\text{Gly}^{2+}$ , формирующихся в процессах захвата одного электрона с ионизацией {2102} и двухэлектронного захвата {2002}, качественно объясняется различием в энергиях их возбуждения, обусловленным, очевидно, тем, что в процессе захвата с ионизацией часть энергии возбуждения может быть унесена эжектированным электроном.

Расчеты динамики фрагментации двухзарядных ионов  $\text{Gly}^{2+}$  в зависимости от энергии возбуждения в диапазоне  $E_{int} = 0.03\text{--}4\text{ eV}$  были проведены в работе [12]. Было показано, что в рамках используемой модели при таких энергиях возбуждения фрагментация должна приводить в основном к образованию пары ионов-фрагментов  $\text{NH}_2\text{CH}_2^+$  и  $\text{COOH}^+$ . Эксперимент показал, что энергия возбуждения образующихся в процессах {2102} и {2002} ионов  $\text{Gly}^{2+}$  выше рассмотренного авторами [12] диапазона. Оценки величины максимальной кинетической энергии фрагментов, проведенные в настоящей работе по ширине пиков двумерной карты совпадений, дают для  $\text{H}^+ \sim 13\text{ eV}$ , для  $\text{NH}_2\text{CH}_2^+ \sim 4\text{ eV}$  и для  $\text{COOH}^+ \sim 2.7\text{ eV}$ , что удовлетворительно согласуется с данными работы [9].

В работе изучены каналы процесса фрагментации как однозарядных, так и двухзарядных ионов глицина, образующихся при взаимодействии

молекул с ионами  $\text{He}^{2+}$ . Анализ полученных данных показывает, что основной механизм фрагментации молекулярного иона — электронное возбуждение. Следует отметить, что процесс фрагментации промежуточных многозарядных молекулярных ионов может, с одной стороны, сопровождаться внутримолекулярными процессами, на что указывает высокая вероятность образования молекулярного иона  $\text{H}_2^+$  в процессе {2002}. С другой стороны, происходят процессы, ведущие к практически полной атомизации молекулы. Например, образуется ион-фрагмент углеродного остова молекулы глицина  $\text{C}_2^+$ , который на карте совпадений коррелирует в основном с  $\text{H}^+$  и  $\text{O}^+$  и/или  $\text{NH}_2^+$  и в меньшей степени с ионами  $\text{N}^+$  и  $\text{NH}^+$ .

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 14-03-00367.

## Список литературы

- [1] *Weinkauff R., Schermann J.-P., de Vries M.S., Kleinermanns K.* // Eur. Phys. J. D. 2002. V. 20. P. 309–316.
- [2] *Kuan Yi-J., Charnley S.B., Huang H.-Ch. et al.* // Astrophys. J. 2003. V. 593. P. 848–867.
- [3] *Elsila J.E., Glavin D.P., Dworkin J.P.* // Meteor. Planet. Sci. 2009. V. 44. N 9. P. 1323–1330.
- [4] *Смирнов О.В., Басалаев А.А., Бойцов В.М. и др.* // ЖТФ. 2014. Т. 84. В. 11. С. 121–127.
- [5] *Афросимов В.В., Басалаев А.А., Кузьмичев В.В. и др.* // ЖТФ. 2016. Т. 86. В. 3. С. 25–30.
- [6] *Lu H.-F., Li F.-Y., Lin S.H.* // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 9233–9243.
- [7] *Jochims H.-W., Schwell M., Chotin J.-L. et al.* // Chem. Phys. 2004. V. 298. P. 279–297.
- [8] *Schwell M., Jochims H.-W., Baumgärtel H. et al.* // Planet. Space Sci. 2006. V. 54. P. 1073–1085.
- [9] *Bari S., Alvarado F., Postma J. et al.* // Eur. Phys. J. D. 2009. V. 51. P. 81–87.
- [10] NIST Mass Spectral Search Program. // <http://chemdata.nist.gov>
- [11] *Tamuliene J., Romanova L.G., Vukstich V.S., Snegursky A.V.* // Chem. Phys. 2012. V. 404. P. 36–41.
- [12] *Maclot S., Piekarski D.G., Domaracka A. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2013. V. 4. P. 3903–3909.