

А.М. ЗАВІЛОПУЛО,¹ Ш.Ш. ДЕМЕШ,^{2,3} Є.Ю. РЕМЕТА,¹ А.І. БУЛГАКОВА¹¹ Інститут електронної фізики НАН України

(Вул. Університетська, 21, Ужгород 88017; e-mail: gzavil@gmail.com)

² Institute for Nuclear Research (ATOMKI)

(4026 Debrecen, Hungary)

³ Normandie University Le Havre, LOMC-UMR 6294 CNRS

((53 rue de Prony, BP 540, 76058 Le Havre, France))

ІОНІЗАЦІЯ ЕЛЕКТРОНАМИ МОЛЕКУЛ ГЛЮТАМІНОВОЇ КИСЛОТИ ТА ГЛЮТАМІНУ

УДК 539.2

Проведено комплексні (експериментальні і теоретичні) дослідження виходу позитивних іонів молекул глютамінової кислоти (Glu-Acid) і глютаміну (Gln) в газовій фазі, утворених в результаті дисоціативної іонізації цих амінокислот електронним ударом. Експеримент проводився на установці з монополярним мас-спектрометром типу MX-7304A в діапазоні масових чисел 10–150 Da. Досліджено мас-спектри молекул глютамінової кислоти і глютаміну при різних температурах, динаміку виходу іонів-фрагментів в інтервалі температур випаровування вихідної речовини 310–430 K та детально проаналізовано особливості процесів утворення іонів-фрагментів таких молекул електронним ударом. Проведено *ab initio* розрахунки потенціалів іонізації глютамінової кислоти і глютаміну в адиабатичному наближенні та за енергіями зв'язку НОМО- і LUMO-орбіталей нейтральних молекул. Отримано сумарні перерізи одноелектронної іонізації обох молекул електронним ударом в Binary-Encounter-Bethe моделі та за формулою Гризінського. Показано, що розраховані молекулярні константи добре узгоджуються з отриманими експериментальними даними.

Ключові слова: мас-спектр, амінокислота, дисоціативна іонізація, іон-фрагмент, переріз іонізації.

1. Вступ

Відомо, що амінокислоти – це біологічно важливі органічні сполуки, які є структурними блоками білків, містять амінну ($-\text{NH}_2$) і карбоксильну ($-\text{COOH}$) групи. Більшість білків складається з комбінації дев'ятнадцяти так званих “первинних” амінокислот, тобто містять первинну аміногрупу, і однієї “вторинної” амінокислоти проліну або імінокислоти (містить вторинну аміногрупу), які називають стандартними або протеїногенними амінокислотами [1]. Амінокислоти виявлені в міжзоряних хмарах, в метеоритах, що

підтверджує одну з гіпотез про неземне походження життя на Землі [2].

Глютамінова кислота є нейромедіаторною амінокислотою, одним з важливих представників класу “збуджуючих амінокислот” [1, 3]. Вона, як і глютамін, відноситься до групи замісних амінокислот і відіграє важливу роль у життєдіяльності біологічних організмів, зокрема, для зміцнення імунної системи, що є надзвичайно важливим для подолання вірусної пандемії [4, 5]. Глютамін, який в організм проникає крізь клітинні мембрани і підтримує синтез білка, стабілізує рівень рідини всередині клітин, поставляє азот для синтезу пуринового кільця та до інших таких життєво важливих сполук, як нуклеотиди, глюкозамін, аспарагін.

© А.М. ЗАВІЛОПУЛО, Ш.Ш. ДЕМЕШ, Є.Ю. РЕМЕТА,
А.І. БУЛГАКОВА, 2021

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2021. Т. 66, № 9

745

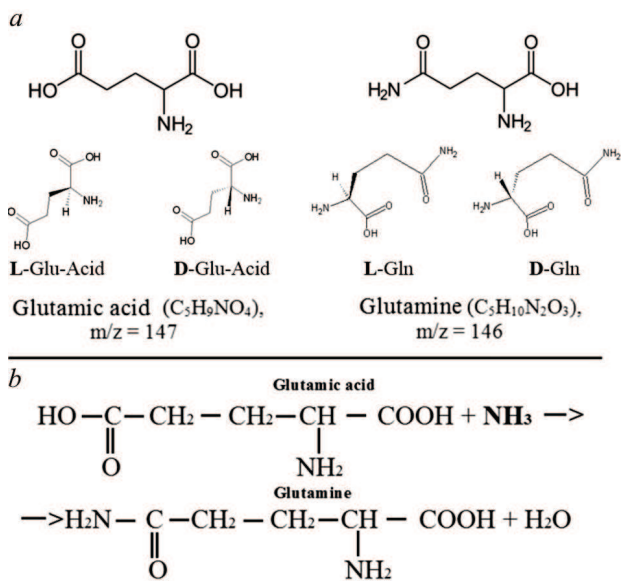


Рис. 1. Структурні схеми молекул глютамінової кислоти й глютаміну (а) та схема реакції синтезу перетворення глютамінової кислоти в глютамін (b)

Відомо, що дія іонізуючого випромінювання на живі організми призводить до виникнення критичних ефектів, а саме: до деградації живих клітин з незворотними змінами та до виникнення канцерогенних модифікацій у живих тканинах. Більшість подібних змін викликано низькоенергетичними (<100 еВ) електронами, які руйнують амінокислоти, що призводить до фатальних розривів молекулярних зв'язків у живих клітинах [3, 6]. Саме тому взаємодія повільних електронів зі складними молекулами (в тому числі з молекулами амінокислот) викликає значний інтерес з точки зору відстеження перетворень у живих клітинах під дією іонізуючого випромінювання. Незважаючи на велику значимість вивчення основних механізмів структурних змін у молекулах амінокислот під дією низькоенергетичних електронів, даних такого роду досить мало [3]. Одним з найбільш надійних методів дослідження структури речовини і фізичних процесів, що відбуваються в ній, є мас-спектрометричний, оскільки дозволяє отримувати корисну інформацію про фрагментацію вихідних молекул у газовій фазі [7, 8].

Метою даної роботи було як експериментальне дослідження процесу іонізації електронами молекул глютамінової кислоти (Glu-Acid) $C_5H_9NO_4$ і глютаміну (Gln) $C_5H_{10}N_2O_3$ в газовій фазі мас-

спектрометричним методом при різних температурах випаровування вихідної речовини, вимірювання енергетичних залежностей утворення позитивних іонів материнської молекули глютамінової кислоти і глютаміну електронним ударом, так і проведення теоретичних розрахунків потенціалів іонізації цих молекул і енергії зв'язку НОМО- і LUMO-орбіталей та сумарних перерізів одноелектронної іонізації в Binary-Encounter-Bethe (BEB) моделі [9–11] і в наближенні Гризінського [12] з використанням характеристик молекулярних орбіталей молекул, розрахованих у наближеннях теорії функціонала густини (ТФП) і за методом Хартрі-Фока (ХФ).

Відомо, що властивості білків визначаються характеристиками амінокислот, які входять до їх складу. Так, максимальний негативний заряд в амінокислотах локалізований на атомах кисню карбоксильної групи і на молекулах води, а на всіх атомах водню локалізовано позитивний заряд.

На рис. 1, а наведено структурні схеми молекул глютамінової кислоти і глютаміну, а також їх *L*- і *D*-форми, які наочно демонструють відмітні риси даних молекул (при цьому різниця у їх молекулярній вазі становить всього 1 Da) – в глютаміні гідроксильна група кислотного залишку глютамінової кислоти замінена аміногрупою. Процес такої заміни ілюструється на рис. 1, b, де наведено реакцію взаємодії глютамінової кислоти з аміаком, завдяки якій утворюється глютамін. Молекули амінокислот існують у вигляді різних конформерів, крім того, вони мають *L*- і *D*-форми. Відомі два види ізомерії амінокислот: структурна, яка пов'язана з особливостями будови вуглецевого скелету і взаємним розташуванням функціональних груп, та оптична ізомерія (просторова). Оскільки α -амінокислоти, містять хіральний атом вуглецю (*a*-атом), то вони можуть існувати у вигляді оптичних ізомерів (дзеркальних антиподів), які відіграють важливу роль у процесах біосинтезу білка [1]. Варто зазначити, що в роботі [2] детально досліджена можлива причина виникнення гомохіральності біомолекул.

Карбоксильна група може обертатися, а атом водню орієнтуватися як в напрямку азоту, так і в зворотньому напрямку. Крім того, конформаційна мінливість молекул сприяє переорієнтуванню гнучкої карбоксильної (–COOH) і аміної (–NH₂) груп, утворюючи різні внутрішньомолекулярні во-

днів зв'язки. Наприклад, зв'язувати нерозділену пару атомів азоту з воднем гідроксильної групи (N...HO) або ж встановлювати зв'язок між атомом водню з амінної групи і атомом кисню карбонільної (NH...O=C) або гідроксильної (NH...OH) груп (див. рис. 1, а).

Наявність хірального атома вуглецю, який існує в молекулах глютаміну і глютамінової кислоти, призводить до існування двох енантіомірних форм¹: *L* (*levus* – лівий) і *D* (*dexter* – правий), з яких одна є дзеркальним відображенням іншої (рис. 1, а). Ця властивість енантіомірних форм призводить до оптичної активності молекул, коли при проходженні світла через пару (газова фаза) таких молекул їх площина поляризації може обертається, якщо переважає одна з цих форм.

2. Методика експерименту

Нами раніше були проведені мас-спектрометричні дослідження ряду атомарних та молекулярних об'єктів [14, 15], у тому числі біомолекул [16, 17]. Експеримент було виконано на установці [15, 18], де в ролі аналітичного приладу використовували монопольний мас-спектрометр MX 7304A з розділенням за масою ΔM не гірше 1 Da. Молекулярний пучок досліджуваних молекул (фірми Sigma-Aldrich, 99% чистоти) формувався за допомогою джерела ефузійного типу, виготовленого з нержавіючої сталі. Концентрація молекул в області перетину з електронним пучком була у межах 10^{10} – 10^{11} см⁻³. Джерело іонів працювало у режимі стабілізації електричного струму і дозволяло отримувати пучки електронів фіксованої енергії від 5 до 70 еВ при струмах 0,05–0,5 mA і з розкидом за енергією не гірше $\Delta E_{1/2} = 250$ MeV. Калібрування шкали мас здійснювалося за ізотопними піками Ar, Kr, Xe і N₂, а шкали енергій електронів – за початковими ділянками (5–15 еВ) перерізів іонізації атома Kr і молекули N₂.

Експеримент виконувався у два етапи: на першому досліджувалися мас-спектри при різних температурах, а на другому вимірювали енергетичні залежності відносних повних перерізів утворення позитивних іонів у діапазоні енергій електронів, що налітають, від 5 до 60 еВ. Для забезпечення необ-

хідної точності проводилися багаторазові вимірювання, що забезпечувало її для мас-спектрів – не гірше 1,5%, а для енергетичних залежностей – на рівні 5–7%. При вимірюванні температурних залежностей спеціальний пристрій зі зворотним зв'язком дозволяв підтримувати температуру в ефузійному джерелі з точністю $\pm 0,05$ K.

3. Обчислення повних енергій основних станів молекул глютамінової кислоти і глютаміну та їх позитивних іонів

Незважаючи на наявність і розробку певних теоретичних методів [19–21], опис елементарних процесів за участю молекул є досить складним завданням. Найбільшу трудність становлять дослідження взаємодії низькоенергетичних електронів з молекулярними мішенями. В цих процесах електрон, що налітає, призводить до змін у молекулі: послідовно збуджує її обертальні, коливальні та електронні стани, а при енергіях вище порога іонізації призводить до прямої або дисоціативної іонізації. Такі процеси є дуже складними і часто взаємопов'язаними, що підтверджується нетривіальністю кількісного і якісного теоретичного опису.

Розрахунки геометричних і електронних структур молекул глютамінової кислоти і глютаміну (рис. 1, а) та їх одноелектронних позитивних іонів були проведені з використанням програми GAUSSIAN [22] у двох наближеннях: за методами ТФГ та ХФ. Детальніше методика подібних розрахунків описана у [15, 23, 24]. Нами був використаний стандартний гаусовий базовий набір Данінга типу aug-cc-pVDZ для обох методів розрахунків. Для методу ТФГ було застосовано обмінно-кореляційний функціонал типу B3LYP. Геометричні структури двох ізомерів (*L*- і *D*-) для молекул Glu-Acid і Gln та їх позитивних іонів були оптимізовані за алгоритмом квадратичного наближення з програми GAUSSIAN. При обчисленні початкової геометрії молекул задавалися рівноважні між-атомні відстані з бази даних PubChem [25–27].

Повну енергію досліджуваних молекул було визначено для основних станів з синглетною мультиплетністю, а для їх однозарядних позитивних іонів – з дублетною. Для спрощення обчислень коливну енергію атомів у молекулах у розрахунках не враховували. З огляду на те, що енергія іонізації визначається як різниця відповідних повних

¹ *D/L*-номенклатура була введена Г.Е. Фішером [13] для описання відносної конфігурації моносахаридів й згодом перенесена на амінокислоти.

енергій атома і позитивного іона, внесок в неї від коливальної енергії молекул буде незначним.

Як відомо, молекули в газовій фазі за певних температурних умов можуть перебувати в різних збуджених (*) (електронні – E_{el} , коливальні – E_{vib} , обергальні – E_{rot} збудження, для яких $E_{el} \gg \gg E_{vib} > E_{rot}$) і навіть в іонізованих (+) станах [15]. Кінцеві продукти реакцій (дисоціації, іонізації, дисоціативної іонізації) – атоми, молекулярні фрагменти та їх іони – також можуть перебувати не тільки в основних та збуджених станах, а й утворювати зв'язані стани негативних іонів [15]. Електронне збудження первинної молекули призводить до зменшення енергії відриву електрона, а збудження кінцевого іона збільшує її величину. Так, процес прямої іонізації збудженої (енергія збудження позначена $E(M^*)$) молекули $e^- + M^* \rightarrow M^+ + 2e^-$ зі збудженням іона (енергія збудження позначена $E(M^{+*})$) характеризується потенціалом іонізації, що дорівнює:

$$I(M^*) = I(M) - E(M^*) + E(M^{+*}).$$

Таким чином, маємо набір значень енергій іонізації, який визначається енергіями збудження $E(M^*)$ та $E(M^{+*})$ в початковому і кінцевому станах. У разі, якщо $E(M^*) = E(M^{+*}) = 0$, то отримуємо потенціал іонізації $I(M)$ з основного стану молекули в основний стан її іона.

4. Обговорення результатів

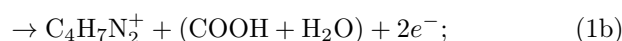
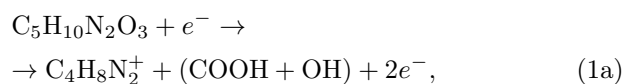
4.1. Мас-спектри

На рис. 2 наведено мас-спектри (МС) молекул глютамінової кислоти і глютаміну в діапазоні мас 10–150 Da, отримані при температурах джерела молекул 419 K та енергії електронів $U_e = 70$ eV. Як бачимо, МС у цих молекул подібні: вони містять 9 груп ліній, які групуються біля ліній більшої інтенсивності. Ці лінії в МС досліджуваних молекул відповідають різним або таким, що мають однако-ву масу, фрагментам і мають майже однакові інтенсивності. Більшість спостережуваних мас-піків характерні для фрагментації молекул амінокислот [28], у яких домінуючий канал дисоціації пов'язаний з втратою нейтрального радикала COOH. Загальним для обох МС, глютамінової кислоти і глютаміну, є наявність інтенсивного піка $m/z = 84$ і п'яти менш інтенсивних піків з масами 41, 28, 56, 102 і 101, 18, відповідно. При порівнянні відносних

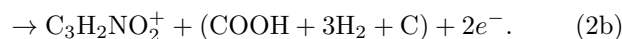
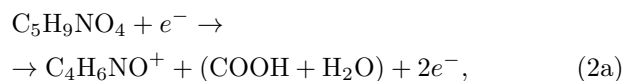
інтенсивностей (див. табл. 1) бачимо велику різницю: інтенсивності піків $m/z = 16$ і 59 в МС глютаміну більш ніж в 40 разів більші, ніж в МС глютамінової кислоти. Також суттєва відмінність інтенсивностей спостерігається для піків $m/z = 17, 18, 44, 73, 83, 101$. З іншого боку, інтенсивності піків $m/z = 74$ і 102 в МС глютамінової кислоти в 2 і 11 разів більші, ніж відповідні піки в МС глютаміну.

Аналіз отриманих мас-спектрів дозволяє зробити висновок про механізми утворення найбільш інтенсивних піків іонів-фрагментів при дисоціативній іонізації молекул електронним ударом. Як зазначалося вище, іонізація, тобто видалення електрона, призводить до послаблення зв'язків у молекулярному іоні у порівнянні з нейтральною молекулою. Найінтенсивніший пік іона-фрагмента з $m/z = 84$ може утворюватися в процесі втрати групи COOH та атомів водню і кисню (див. також енергії появи й оцінки у [35]):

- глютамін



- глютамінова кислота



Наступні, менш інтенсивні, піки в мас-спектрах можуть відповідати таким молекулярним структурам:

- для молекули глютаміну – CH_2N^+ ($m/z = 28$), $C_2H_3N^+$ ($m/z = 41$), $C_3H_4O^+$ ($m/z = 56$), $C_3H_5N_2O_2^+$ ($m/z = 101$), NH_3^+ ($m/z = 17$), $C_5H_9N_2O_2^+$ ($m/z = 129$), H_2O^+ ($m/z = 18$), O^+ ($m/z = 16$), $C_3HNO_2^+$ ($m/z = 83$), $C_3H_3NO_2^+$ ($m/z = 85$);

- для молекули глютамінової кислоти – CH_2N^+ ($m/z = 28$), $C_3H_5^+$ ($m/z = 41$), $C_3H_4O^+$ ($m/z = 56$), $C_3H_4NO_3^+$ ($m/z = 102$), NH_3^+ ($m/z = 17$), $C_5H_7NO_3^+$ ($m/z = 129$), H_2O^+ ($m/z = 18$), $C_3H_3NO_2^+$ ($m/z = 85$).

Наголосимо, що фрагменти $C_3H_2NO_2$, C_4H_6NO , $C_4H_8N_2$ з $m/z = 84$ можуть вносити вклад у пік з $m/z = 85$ у випадку заміни у них одного атома вуглецю ^{12}C його ізотопом ^{13}C . Фрагменти з одним

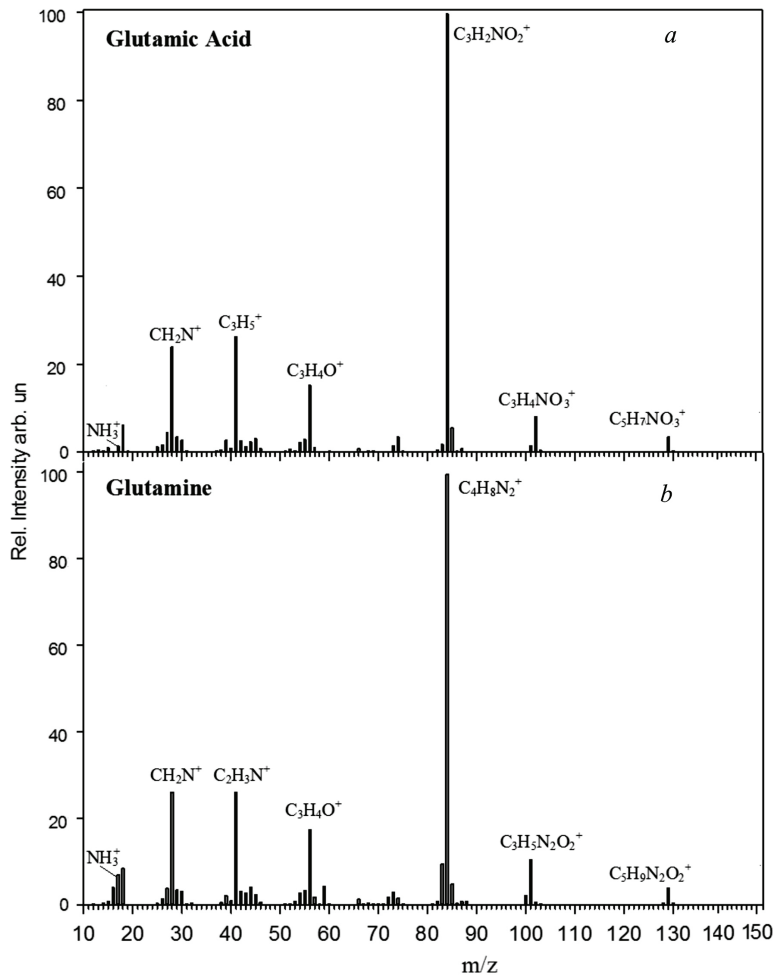


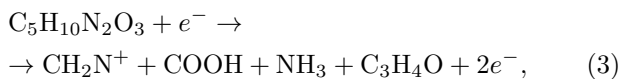
Рис. 2. Мас-спектри глютамінової кислоти (а) та глютаміну (b)

ізотопом ^{13}C становлять від $\sim 1/25$ до $\sim 1/20$ частки від молекули з ізотопами ^{12}C .

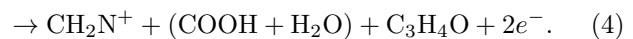
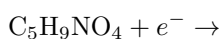
Зупинимося детальніше на механізмі утворення деяких мас-пиків.

1) $m/z = 28$. Цьому мас-піку можуть відповідати ізобарні іони CO^+ та CH_2N^+ . Однак, перевагу слід віддати останньому, оскільки утворення саме цього фрагмента HC-NH є домінуючим у процесах дисоціації молекул амінокислот [3]:

- глютамін

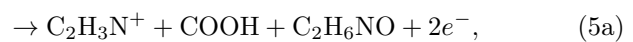
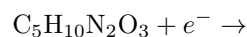


- глютамінова кислота

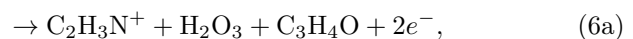


2) $m/z = 41$. Цьому мас-піку можуть відповідати ізобарні іони $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$ або C_3H_5^+ , які є результатом таких реакцій:

- глютамін

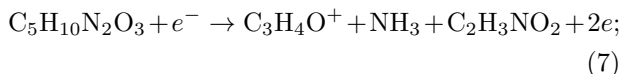


- глютамінова кислота

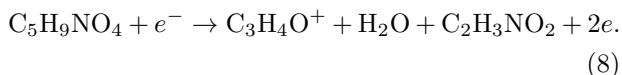


3) $m/z = 56$. Фрагмент $C_3H_4O^+$ виникає при розриві зв'язку між атомами вуглецю скелетного ланцюга молекули (рис. 1), а саме:

- глутамін

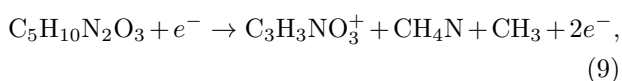


- глутамінова кислота

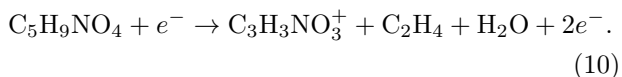


Зазначимо, що в оптичних спектрах випромінювання досліджуваних молекул найбільш інтенсивними є лінії, які відповідають молекулярним фрагментам з карбоксильної ($-COOH$) і аміно ($-NH_2$) груп [29]. Це свідчить про те, що зв'язки $C-C$, $N-C$, $C-O$ мають найменшу енергію, що, в свою чергу, призводить до появи іонів-фрагментів карбоксильної й аміно груп у мас-спектрах (рис. 2). Дійсно, пік $m/z = 101$ може з'являтися при розриві $C_\alpha-C_\beta$ -зв'язку що призводить до утворення молекулярного іона оксазолідіндіону $C_3H_3NO_3^+$:

- глутамін

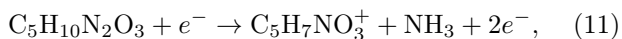


- глутамінова кислота



Слід звернути увагу на присутність в МС глутамінової кислоти і глутаміну піка $m/z = 129$, який має майже однакову інтенсивність (див. табл. 1). Це дозволяє припустити, що під дією низькоенергетичних електронів утворюється іон піроглутамінової кислоти $C_5H_7NO_3$:

- глутамін



- глутамінова кислота



У роботі [2] спектр мас фрагментів глутамінової кислоти, що спостерігається при температурі вище 385 К, також пояснюється розкладанням її молекул з утворенням молекул піроглутамінової кислоти $C_5H_7NO_3$ та води.

З аналізу наведених вище реакцій взаємодії електронів з досліджуваними молекулами можна зробити висновок, що відокремлення карбоксильної $-COOH$ групи призводить до появи ряду інтенсивних піків в МС з $m/z = 84$ (реакції (1), (2)) та у 5 разів менш інтенсивних піків з масами 41 (5) і 28 (3), (4). Відокремлення нейтрального фрагмента $C_2H_3NO_2$ призводить до появи іонів-фрагментів з масами 41 (у випадку молекули глутамінової кислоти) та 56 (для обох молекул).

Більш повний аналіз процесів (1)–(12) із залученням теоретичних розрахунків енергій, довжин та енергій зв'язку для материнських, дочірніх іонів-фрагментів і нейтральних молекул повинен бути результатом окремого дослідження [38–41], подібно до проведеного у роботі [8] для процесів фотоіонізації та іонізації електронним ударом у [35].

У табл. 1 приведені інтенсивності іонів фрагментів молекул глутаміну та глутамінової кислоти та дано порівняння з даними [30, 31]. Аналізуючи ці результати, можна зробити висновок про досить добре узгодження між відносними величинами мас-піків, отриманими нами та в зазначених роботах, причому температура випаровування молекул глутаміну приведена тільки у [31].

4.2. Температурні залежності

Відомо [15,16], що температура газу досліджуваних молекул істотно впливає на процес дисоціативної іонізації. У роботі [37] досліджено термічну стабільність молекул амінокислот, а у [33] розглянуто вплив температури на пару молекул глутамінової кислоти і висловлено припущення про їх розкладання при температурах вище 385 К на молекули піроглутамінової кислоти $C_5H_7NO_3$ та води H_2O .

У даній роботі виміряні температурні залежності виходу позитивних іонів-фрагментів молекул глутамінової кислоти та глутаміну. Для семи найбільш інтенсивних іонів-фрагментів такі залежності наведено на рис. 3. Як бачимо, хід температурних залежностей подібний: на початковій ділянці інтенсивність сигналу зростає, потім настає насичення в області температур 370–410 К і далі досить різкий спад, пов'язаний з початком розкладання досліджуваних речовин, а також їх фрагментів. Наприклад, це добре бачимо для фрагментів $C_3H_2NO_2^+$ й $C_3H_4O^+$. Звертають на себе увагу особливості на виміряних залежностях, а саме: змі-

Таблиця 1. Відносні інтенсивності іонів фрагментів молекул глютаміну та глютамінової кислоти

Іон	m/z , Da	Глютамін $C_5H_{10}N_2O_3$			Глютамінова кислота $C_5H_9NO_4$		
		Наші дані $T = 419$ K	NIST [30]	SDBS [31] $T = 430$ K	Наші дані $T = 380$ K	NIST [30]	SDBS [31] $T = 413$ K
NH_2^+	16	4,96	4,69	4,7	0,1	0,1	
NH_3^+ (OH^+)	17	6,96	6,69	6,7	1,38	1,3	1,8
CH_2N^+	28	25,99	26,09	26,1	24,5	24,7	26,7
CH_3N^+	29	2,82	3,39	3,4	3,4	3,49	3,5
CH_4N^+	30	2,48	3,7	3,4	2,6	2,7	2,7
$C_2H_3N^+$ ($C_3H_5^+$)	41	24,99	26,49	26,5	26,2	27,7	27,7
$C_2H_4N^+$	42	2,22	3,09	3,1	2,6	2,5	2,5
$C_3H_7^+$	43	1,95	2,59	2,6	1,15	1,2	3,4
$COOH^+$	45	3,85	4,19	4,2	3,2	3,1	3,0
$C_3H_4O^+$	55	2,79	3,49	3,5	2,9	2,8	2,8
$C_3H_4O^+$	56	17,86	18,69	18,7	15,2	15,3	15,3
$C_2H_5NO^+$	59	3,78	4,49	4,5	0,08	0,1	–
$C_2H_3NO_2^+$	73	2,78	2,99	3,0	1,35	1,4	1,4
$C_2H_4NO_2^+$	74	1,52	1,59	1,55	3,4	3,4	3,4
$C_3HNO_2^+$	83	8,91	9,69	9,7	1,67	1,7	1,7
$C_4H_8N_2^+$ ($C_3H_2NO_2^+$)	84	100	100	100	100	100	100
$C_3H_3NO_2^+$	85	4,49	4,99	5,0	5,55	5,6	5,6
$C_3H_3NO_3^+$	101	10,35	10,39	10,4	1,28	1,3	1,3
$C_3H_4NO_3^+$	102	0,6	0,7		8,06	8,1	8,1
$C_5H_7NO_3^+$	129	4,11	4,09	4,1	3,4	3,5	3,5

на нахилу кривих при деяких температурах. Найбільш ймовірно цей ефект пов'язаний з описаними вище процесами (1)–(12).

4.3. Енергетичні залежності відносних повних перерізів утворення позитивних іонів

Повний (сумарний) струм іонів на колектор, утворених у результаті взаємодії досліджуваних молекул глютамінової кислоти і глютаміну з електронами, вимірювався при відключених потенціалах на відхиляючих електродах мас-спектрометра. Змінюючи енергію електронів у діапазоні 5–60 eV, отримували енергетичну залежність повного відносного перерізу утворення позитивних іонів. Варто зазначити, що тільки у припороговій області, на початку росту корисного сигналу виміряний переріз відповідає процесу прямої іонізації материнських молекул. З ростом енергії у величину перерізу можливим стає внесок від інших процесів.

На рис. 4 наведено енергетичні залежності повних відносних перерізів іонізації вихідних молекул. Виміри проводилися з різним кроком за енергією електронів, що налітають: у припороговій області 5–15 eV з кроком 0,2 eV, а в області 16–60 eV з 1,0 eV. Як бачимо, виміряні енергетичні залежності подібні для обох молекул. Їх загальною характеристикою є досить різке зростання перерізу від порога до ~ 20 eV, а також наявність особливостей у вигляді невеликих зламів при енергіях до 30 eV. Так, ці особливості знаходяться при енергіях: для Gln – при 14–14,5 eV і 19–19,5 eV; для Glu-Acid – при 14,2–14,7 eV, 20,2–21,2 eV і 29,2–30,2 eV. На нашу думку, ці особливості відповідають енергіям появи молекулярних іонів-фрагментів, які утворюються в процесі дисоціативної іонізації. На пологій ділянці, після 30 eV, також спостерігається деяка нерегулярність у поведінці перерізів. Вона, найбільш ймовірно, зобов'язана відкриттю каналів, що потребують більшої енергії іонізації, наприклад, двократної. Слід зауважити, що енергії

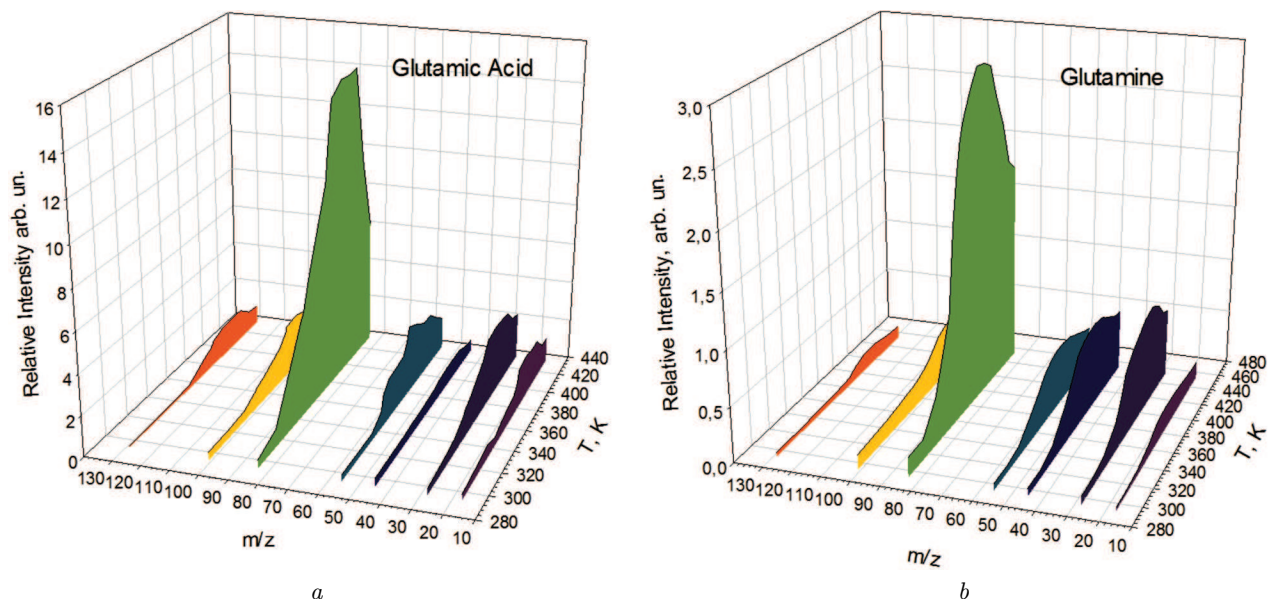


Рис. 3. Температурні залежності утворення позитивних іонів фрагментів молекул глютамінової кислоти (а) та глютаміну (b), енергія електронів 70 еВ

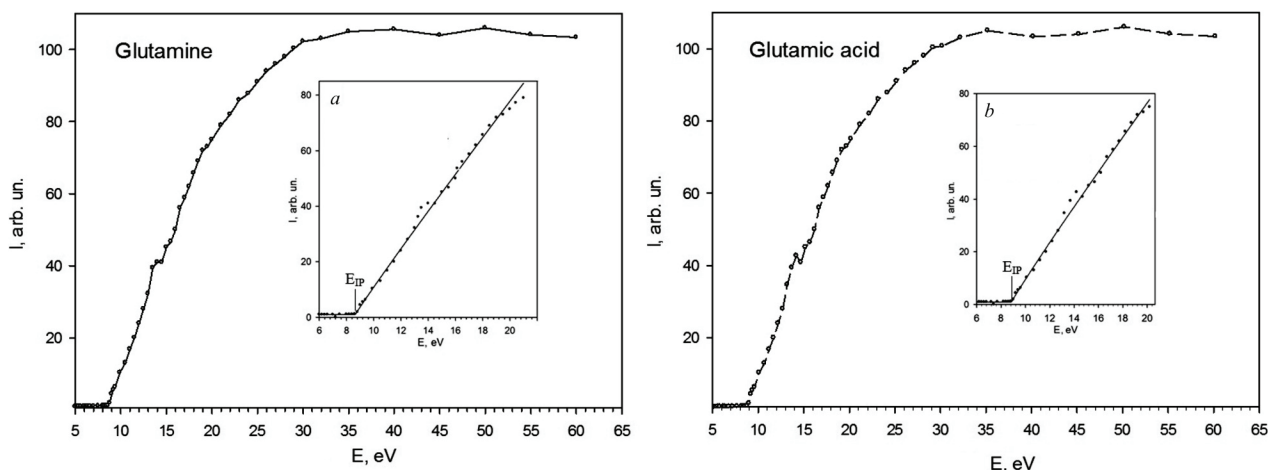


Рис. 4. Експериментальні залежності повних відносних перерізів іонізації молекул глютаміну та глютамінової кислоти. На вставках (а) і (b) – порогові ділянки відносних перерізів іонізації, суцільна лінія – результат апроксимації, точки – експеримент

електронів понад 30 еВ потенційно достатньо для виникнення двозарядних іонів. Можна припустити, що такі двократні іони досліджуваних молекул амінокислот є нестабільними та розпадаються, але це потребує постановки спеціальних експериментів. Додамо також, що енергії електронів більші за 30 еВ також перевищують величини енергії багатьох молекулярних орбіталей цих молекул.

За пороговими ділянками кривих, застосовуючи відому процедуру підгонки з використанням алгоритму Левенберга–Марквардта [15, 32], були визначені енергії іонізації молекул глютаміну і глютамінової кислоти. Для підгонки була використана формула $[u + a \cdot (E - ip)^d]$ з параметрами u , a , ip , d . Також було враховано розкид ΔE електронів за енергіями E з використанням розподі-

Таблиця 2. Енергетичні характеристики *D*- і *L*-молекул глютаміну та глютамінової кислоти

<i>D</i> - і <i>L</i> -глютамін (Gln C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₃)			<i>D</i> - і <i>L</i> -глютамінова кислота (Glu-Acid C ₅ H ₉ NO ₄)		
Енергія	<i>D</i> -Gln	<i>L</i> -Gln	Енергія	<i>D</i> -Glu-Acid	<i>L</i> -Glu-Acid
Адіабатичне наближення (ТФП)					
$E_t[M]$, в.о.	-531,848802	-531,846718	$E_t[M]$, в.о.	-551,723672	-551,71741
$E_t[M^+]$, в.о.	-531,534418	-531,532443	$E_t[M^+]$, в.о.	-551,397838	-551,393955
$I(M)$, eV	8,555	8,552	$I(M)$, eV	8,866	8,802
Адіабатичне наближення (ХФ)					
$E_t[M]$, в.о.	-528,778722	-528,776096	$E_t[M]$, в.о.	-548,618111	-548,611595
$E_t[M^+]$, в.о.	-528,522005	-528,526725	$E_t[M^+]$, в.о.	-548,323649	-548,319627
$I(M)$, eV	6,986	6,786	$I(M)$, eV	8,013	7,945
Наближення молекулярних орбіталей (ТФП)					
$E_b^{\text{HOMO}}(M)$, в.о.	-0,257323	-0,256457	$E_b^{\text{HOMO}}(M)$, в.о.	-0,269497	-0,26808
$I(M)$, eV	7,002	6,979	$I(M)$, eV	7,333	7,295
Наближення молекулярних орбіталей (ХФ)					
$E_b^{\text{HOMO}}(M)$, в.о.	-0,401417	-0,399521	$E_b^{\text{HOMO}}(M)$, в.о.	-0,413427	-0,412692
$I(M)$, eV	10,923	10,872	$I(M)$, eV	11,250	11,230
Експериментальні значення потенціалу іонізації, eV					
Gln			Glu-Acid		
$8,64 \pm 0,25$			$8,86 \pm 0,25$		

лу Гаусса (див. [16]). Порогові ділянки енергетичних залежностей представлені на вставках (а) і (b) рис. 4 відповідно для глютаміну і глютамінової кислоти. Як бачимо, експериментальні криві і результати підгонки добре корелюють, що дозволило визначити енергії (потенціали) іонізації вихідних молекул: $E_{IP} = 8,64 \pm 0,25$ eV для Gln та $E_{IP} = 8,86 \pm 0,25$ eV для Glu-Acid (приведені в табл. 2). Слід зазначити, що ці дані виявилися дещо, на 0,16 і 0,04 eV, меншими, ніж наведені нами раніше у [33]. Це пов'язано з тим, що уточнені величини отримані з використанням додаткових експериментальних даних та покращенням процедури підгонки.

4.4. Обчислення потенціалів іонізації молекул глютаміну і глютамінової кислоти

Розрахунки потенціалів іонізації досліджуваних молекул виконані у двох наближеннях *ab initio* підходу з використанням методів ТФП і ХФ як

описано в розділі 2. У першому, адіабатичному наближенні використано різницю повних енергій основних станів материнського іона $E_t[M^+]$ і нейтральної молекули $E_t[M]$: $I(M) = E_t[M^+] - E_t[M]$. Стани молекул та їх іонів при цьому відповідають обчисленим рівноважним міжатомним відстаням.

У другому наближенні, більш простому, потенціал іонізації молекули можна визначити за розрахунками молекулярних орбіталей. У цьому наближенні розраховують так звані нижчі незайняті (LUMO) та вищі зайняті (HOMO) молекулярні орбіталі молекули. Енергії зв'язку E_b цих орбіталей за теоремою Купманса дозволяють визначити енергію (потенціал) іонізації молекули й енергію спорідненості E_a молекули до електрона. Так, енергія зв'язку електрона на HOMO-орбіталі дає $I(M) = -E_b^{\text{HOMO}}(M)$, а енергія зв'язку на LUMO-орбіталі $E_a = -E_b^{\text{LUMO}}(M)$.

У табл. 2 приведені обчислені нами повні енергії для двох ізомерів (*L*- і *D*-) нейтральних молекул глютаміну і глютамінової кислоти, їх одноза-

рядних позитивних іонів та розраховані за ними адиабатичні потенціали іонізації з використанням наближень ТФП і методу ХФ. Також там приведені енергії зв'язку НОМО- і LUMO-орбіталей зазначених нейтральних молекул, для яких величини потенціалів іонізації обчислені цими методами. Обчислення із застосуванням методу ТФП в адиабатичному підході дало значення: 8,555 еВ (*D*-Gln), 8,552 еВ (*L*-Gln), 8,866 еВ (*D*-Glu) і 8,802 еВ (*L*-Glu). З табл. 2 бачимо, що теоретичні значення для молекули глютаміну на ~0,08–0,09 еВ, а для молекули глютамінової кислоти на ~0,06 еВ менше експериментальних даних. Потенціали іонізації в адиабатичному підході, отримані методом ХФ, менші за величиною значень, отриманих методом ТФП, а у наближенні молекулярних орбіталей, навпаки, вони більші.

Як бачимо з розрахунків, приведених у табл. 2, величини потенціалів іонізації, отримані у більш точному адиабатичному наближенні, систематично дещо перевищують величини, отримані у наближенні молекулярних орбіталей. Це перевищення у випадку ТФП становить (в еВ): 1,553 (*D*-Gln) 1,573 (*L*-Gln) 1,533 (*D*-Glu-Acid) і 1,507 (*L*-Glu-Acid). Потенціали іонізації *D*-молекул глютаміну і глютамінової кислоти більші за величиною потенціалів іонізації молекули *L*-глютаміну та її кислоти. Це має місце також і у випадку НОМО/LUMO розрахунків.

Обчислена величина потенціалу іонізації *L*- і *D*-ізомерів обох зазначених молекул незначно залежить від їх форми (див. рис. 1). Так, для *D*- і *L*-молекул глютаміну різниця за наближенням ТФП становить 0,003 еВ (0,023 еВ за НОМО/LUMO розрахунками), а в разі *D*- і *L*-молекул глютамінової кислоти така різниця трохи більше – 0,064 еВ (0,038 еВ за НОМО/LUMO розрахунками). Потенціал іонізації *D*-молекули глютаміну менше, ніж потенціал іонізації *D*-молекули глютамінової кислоти на 0,311 еВ (0,331 еВ за НОМО/LUMO розрахунками). У разі *L*-молекул глютаміну і глютамінової кислоти ця різниця становить 0,250 еВ (0,316 еВ за НОМО/LUMO розрахунками).

Зазначимо, що в роботі [34] було теоретично досліджено енергетичну структуру ряду амінокислот, у тому числі *L*-молекул глютаміну і глютамінової кислоти. Методика обчислень була подібна до тієї, яка використана нами. Обчислені адиабатичні значення потенціалів іонізації, коли материн-

ська молекула та її іон знаходяться у рівноважних станах, склали: 8,52 еВ (Gln) і 8,93 еВ (Glu-Acid). Бачимо, що ці значення добре збігаються з обчисленими нами та з експериментальними даними.

4.5. Обчислення сумарних перерізів однократної іонізації молекул глютаміну і глютамінової кислоти

Як зазначалося вище, для оцінки сумарних перерізів однократної іонізації молекул ми використовували ВЕВ модель [9–11] і класичне наближення Гризінського [12]. Вираз для перерізу іонізації електрона з молекулярної орбіталі, визначений з ВЕВ моделі, має вигляд:

$$\sigma_i(t) = \frac{S}{t+u+1} \left\{ \frac{Q}{2} \left(1 - \frac{1}{t^2} \right) \ln t + (2-Q) \left[\left(1 - \frac{1}{t} \right) - \frac{\ln t}{t+1} \right] \right\}, \quad (13)$$

де $t = T/B$, T – кінетична енергія електрона, що налітає; B – енергія зв'язку електрона, що видаляється, на молекулярній орбіталі; $u = U/B$, де U – середня кінетична енергія електронів на молекулярній орбіталі, яка іонізується;

$$S = 4\pi a_0^2 N \left(\frac{R}{B} \right)^2, \quad Q = \frac{2BM_i^2}{NR},$$

$$M_i^2 = \frac{R}{B} \int_0^\infty \frac{1}{w+1} \frac{df(w)}{dw} dw,$$

$w = W/B$, де W – кінетична енергія видаленого електрона, $df(w)/dw$ – диференціальна сила осцилятора для молекули; N – число електронів на молекулярній орбіталі; $R = 13,6058$ еВ (стала Рідберга); $a_0 = 5,2918 \cdot 10^{-11}$ м (радіус Бора). У наведених нижче розрахунках величина Q вважається рівною 1 [9].

Вираз для перерізу іонізації з молекулярної орбіталі в наближенні Гризінського має вигляд:

$$\sigma_i(t) = \frac{\sigma_0}{B^2} \frac{1}{t} \left(\frac{t-1}{t+1} \right)^{3/2} \times \left\{ 1 + \frac{2}{3} \left(1 - \frac{1}{2t} \right) \ln \left[2,7 + (t-1)^{1/2} \right] \right\}, \quad (14)$$

де $\sigma_0 = 6,56 \cdot 10^{-14}$ еВ²·см². Як бачимо переріз у цьому наближенні визначається тільки енергією зв'язку B електрона на молекулярній орбіталі.

Таблиця 3. Параметри апроксимації повних перерізів іонізації *D*-форм молекул, нормованих на ВЕВ-ТФП розрахунок, отримані у ВЕД і ВЕВ моделях та у наближенні Гризінського

Параметри апроксимації		Наближення		
		Binary-Encounter-Dipole (BED) (15)	Binary-Encounter-Bethe (ВЕВ) (16)	Гризінського (17)
<i>a</i>	Gln	113,67 ± 17,07	28,91 ± 4,06	0,543 ± 0,051
	Glu-Acid	222,83 ± 26,96	56,08 ± 6,48	0,498 ± 0,069
<i>b</i>	Gln	242,12 ± 65,68	535,24 ± 20,59	105,86 ± 5,55
	Glu-Acid	80,16 ± 102,87	657,32 ± 31,99	146,69 ± 10,78
<i>c</i>	Gln	-670,26 ± 91,85	-028,9 ± 36,4	1,136 ± 0,017
	Glu-Acid	-566,41 ± 143,14	-1273,8 ± 56,1	1,094 ± 0,017
<i>d</i>	Gln	-	-	1,568 ± 0,060
	Glu-Acid	-	-	1,529 ± 0,083

Характеристики структури молекул, необхідні для розрахунків у ВЕВ моделі: енергія зв'язку *B*; середня кінетична енергія електронів *U* і число електронів *N* в підоболонці, що іонізується, були розраховані в наближеннях ТФП і ХФ. Ці величини для *L*-форм молекул, обчислені в наближеннях ТФП (ВЕВ-ТФП) і ХФ (ВЕВ-ХФ), мають значення дуже близькі до аналогічних значень їх *D*-форм. Це призводить до того, що відповідні сумарні перерізи однократної іонізації майже збігаються (див. дані в табл. 3 і обговорення в [2]). Для кожної молекули іонізація можлива з 29 орбіталей з енергіями зв'язку до 200 еВ, які містять по 2 електрони. Так, у наближенні ТФП для *D*-форм, енергія зв'язку найвищої орбіталі для молекули глютаміну становить -7,0022 еВ, а найнижчої -30,5612 еВ. Аналогічно, у разі молекули глютамінової кислоти -7,3334 еВ і -30,6850 еВ. Сумарний переріз однократної іонізації отримуємо підсумовуванням всіх перерізів однократної іонізації з кожної молекулярної орбіталі.

На рис. 5 наведено співставлення виміряних повних перерізів іонізації (від порогів до 60 еВ), нормованих на величину сумарних перерізів однократної іонізації ВЕВ-ТФП моделі і обчислених сумарних перерізів однократної іонізації (від порогів до 200 еВ) *D*-форм молекули електронним ударом. Нормування проведено при енергії 8,5 еВ для глютаміну і 9,0 еВ для глютамінової кислоти. Ми вважаємо, що при цих енергіях, близьких до по-

рогових, повний переріз іонізації визначається перерізом іонізації материнських молекул. Розрахунок перерізів проводили за ВЕВ моделлю (13) і за формулою Гризінського Gruz (14), використовуючи характеристики молекул, обчислені у ТФП і ХФ наближеннях. Як бачимо з рис. 5, ВЕВ і Gruz перерізи, обчислені з використанням ТФП характеристик молекул, краще відтворюють початкові ділянки енергетичних залежностей експериментальних перерізів іонізації, ніж аналогічні перерізи з ХФ характеристиками. Обчислені в однотипних наближеннях перерізи іонізації для обох молекул приблизно збігаються за величиною. Також перерізи ВЕВ-ТФП і Gruz-ТФП майже у 2 рази (при 60 еВ) перевищують відповідні ВЕВ-ХФ і Gruz-ХФ перерізи. Зазначимо, що сумарні перерізи, обчислені за формулою Гризінського, систематично перевищують відповідні ВЕВ перерізи. Вони також перевищують виміряні дані для молекули глютаміну і дещо менші за величиною виміряних перерізів іонізації глютамінової кислоти.

У роботі [35] виміряні повні перерізи іонізації таких біомолекул як аденін ($C_5H_5N_5$) і гуанін ($C_5H_5N_5O$) електронним ударом при енергіях від порогів до 200 еВ. Там також дано оцінку величини парціальних перерізів утворення різних іонів-фрагментів у процесі дисоціативної іонізації молекул. Величина енергії і повного перерізу іонізації в максимумі становлять: для аденіну - 90 еВ, $(2,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-15}$ см², для гуаніну -

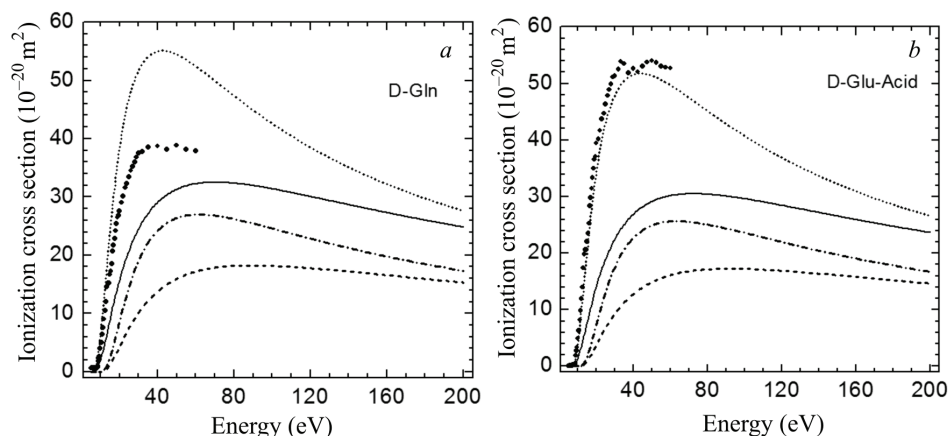


Рис. 5. Перерізи іонізації *D*-форм молекул глютаміну (*a*) та глютамінової кислоти (*b*). Експеримент (●) – повні перерізи іонізації, нормовані на ВЕВ-ТФП розрахунок при енергіях 8,5 еВ (для глютаміну) та 9,0 еВ (для глютамінової кислоти). ВЕВ-ТФП (—); ВЕВ-ХФ (---); Gryz-ТФП (···); Gryz-ХФ(— · —) – теоретичні розрахунки сумарних перерізів однократної іонізації

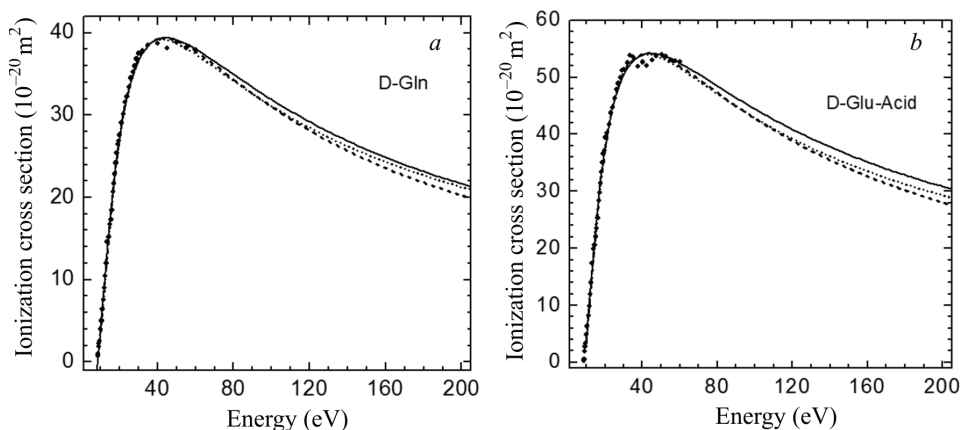


Рис. 6. Повні перерізи іонізації *D*-форм молекул глютаміну (*a*) і глютамінової кислоти (*b*). Експеримент: повні перерізи іонізації, нормовані на ВЕВ-ТФП розрахунок при 8,5 еВ (для глютаміну) і 9,0 еВ (для глютамінової кислоти) (●●●). Апроксимація: ВЕВ (16) (—); ВЕВ (15) (---); Gryz (17) (···)

88 еВ, $(3,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. Виміряні енергетичні пороги іонізації рівні: для аденіну $(8,8 \pm 0,2) \text{ еВ}$, для гуаніну $(8,3 \pm 0,2) \text{ еВ}$. Повні перерізи іонізації глютаміну і глютамінової кислоти, виміряні нами при енергії 60 еВ, становлять $3,79 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ і $5,27 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. Бачимо, що перерізи і пороги іонізації цих молекул можна порівняти за величиною з даними для аденіну і гуаніну. Поведінка енергетичних залежностей повних перерізів іонізації має також подібний вигляд.

У роботі [36] використана ВЕВ модель для обчислення сумарних перерізів однократної іоні-

зації електронним ударом біомолекул урацилу ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$), тиміну ($\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$), цитозину ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$), аденіну ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$), гуаніну ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$) для енергій від порогів процесу до 5 KeV. Там також розраховані максимальні значення сумарних перерізів однократної іонізації: гуанін – $2,184 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ при енергії 80 еВ; аденін – $2,046 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ при 75 еВ; тимін – $1,761 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ при 82 еВ; цитозин – $1,658 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ при 80 еВ; урацил – $1,457 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ при 85 еВ. Бачимо, що ці дані непогано узгоджуються з наведеними у [35], а також близькі до визначених нами. На нашу дум-

ку, це є підтвердженням того, що такі величини максимумів перерізів іонізації та їх енергії притаманні біомолекулам.

Наведені вище формули (13) і (14), а також подібна їм формула в Binary-Encounter-Dipole (BED) моделі дають можливість провести апроксимацію (fitting) виміряних перерізів (див. [9]). Нижче на рис. 6 наведені експериментальні криві повних перерізів іонізації *D*-форм обох молекул в абсолютних значеннях, які отримані апроксимацією шляхом використання трьох формул ($y \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$):

BED модель

$$\sigma_i^{\text{BED}}(x) = \frac{1}{x} \left\{ a \ln x + b \left(1 - \frac{1}{x} \right) + c \frac{\ln x}{x+1} \right\}, \quad (15)$$

ВЕВ модель

$$\sigma_i^{\text{ВЕВ}}(x) = \frac{1}{x} \left\{ a \left(1 - \frac{1}{x^2} \right) \ln x + b \left(1 - \frac{1}{x} \right) + c \frac{\ln x}{x+1} \right\}, \quad (16)$$

наближення Гризінського

$$\sigma_i^{\text{Gryz}}(x) = \frac{1}{x} \left(\frac{x-1}{x+1} \right)^a \times \left\{ 1 + b \left(1 - \frac{1}{2x} \right) \ln \left[c + (x-1)^d \right] \right\}. \quad (17)$$

У (15)–(17) $x = T/B_1$, де B_1 найменша енергія зв'язку електрона, а a , b , c , d – параметри підгонки (апроксимації). Зазначимо, що в (15) 1-й доданок описує дипольну взаємодію, а 3-й виведено інтегруванням інтерференційного члена формули Мотта [9].

Апроксимація проводилася за методом найменших квадратів з використанням експериментально виміряних значень порогів іонізації: $B_1 = 8,64$ еВ для Gln і $8,86$ еВ для Glu (табл. 2). У табл. 3 приведені розраховані нами значення параметрів апроксимації. Бачимо, що для 3-х параметричної апроксимації в BED і ВЕВ моделях параметри досить великі і помилки їх визначення значно менше, ніж для ВЕВ моделі. Параметри для наближення Гризінського менші за величиною і мають малі помилки внаслідок використання 4-х параметрів.

На рис. 6 для *D*-форм молекул наведено енергетичну поведінку повних перерізів іонізації від порогів до 200 еВ, обчислених з параметрами апроксимації з табл. 3. Як бачимо, для кожної молекули всі криві добре апроксимують експериментальні перерізи і майже збігаються.

Певна різниця у поведінці перерізів є після їх максимумів, при енергії електронів ~ 42 – 43 еВ. При цьому для обох молекул перерізи у BED моделі є найбільшими, а у ВЕВ моделі – найменшими, а перерізи за формулою Гризінського за величиною попадають у проміжок між вищезазначеними. Таким чином, отримані параметри апроксимації можна впевнено використовувати у відповідних формулах для обчислення повних перерізів іонізації при проміжних і високих енергіях, а також для обчислення швидкостей іонізації даних молекул електронами.

5. Висновки

Показано, що висока ефективність виникнення іонних фрагментів молекул глютаміну і глютамінової кислоти при взаємодії з електронами і сильна температурна залежність їх утворення свідчать про дуже складні механізми електронної фрагментації цих молекул.

Проаналізовано отримані мас-спектри молекул і вказано на можливі механізми утворення найбільш інтенсивних іонів-фрагментів у процесі дисоціативної іонізації електронним ударом. Так, відокремлення карбоксильної, COOH, групи призводить до появи низки інтенсивних піків з $m/z = 84$ і менш інтенсивних з $m/z = 41$ і 28. Відокремлення фрагмента $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2^+$ призводить до появи іонів-фрагментів з масами 41 (у разі глютамінової кислоти) і 56 (для обох молекул).

Виміряні температурні залежності виходу позитивних іонів-фрагментів у діапазоні температур 310–430 К. Для семи найбільш інтенсивних піків іонів фрагментів проаналізовано поведінку цих залежностей та встановлено насичення в області температур 370–410 К, потім різкий спад, пов'язаний з початком розкладання досліджуваних молекул та їх фрагментів ($\text{C}_3\text{H}_2\text{NO}_2^+$, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}^+$), зміну нахилу кривих, яка пов'язана з процесом дисоціативної іонізації.

Виміряні енергетичні залежності повного відносного перерізу виходу позитивних іонів при іонізації молекул глютаміну і глютамінової кислоти електронами в діапазоні енергій 5–60 еВ. Ці залежності для обох молекул є достатньо подібними і показують різке зростання перерізу від порога до енергії ~ 20 еВ та наявність невеликих зламів і нерегулярностей. Встановлено, що природа виявлених особливостей пов'язана з появою молеку-

лярних іонів-фрагментів у процесі дисоціативної іонізації. Виміряно потенціали іонізації досліджуваних молекул.

В адіабатичному наближенні з використанням методів теорії функціонала густини і Хартрі–Фока обчислені потенціали іонізації материнських молекул глютаміну і глютамінової кислоти. Розрахунки базуються на обчисленні різниці повних енергій відповідних молекулярних систем, з використанням *ab initio* підходу за допомогою стандартних квантово-хімічних програмних пакетів. Енергетичні характеристики *L*-форм молекул, обчислені в обох підходах, мають близькі значення до аналогічних значень їх *D*-форм. Обчислені за допомогою теорії функціонала густини значення добре узгоджуються з виміряними величинами. Також проведена оцінка величини потенціалів іонізації зазначених молекул у наближенні молекулярних орбіталей.

Теоретичний розрахунок сумарних перерізів однократної іонізації *D*-форм обох молекул електронним ударом, проведений у Binary-Encounter-Bethe моделі, дозволив отримати абсолютні значення для вимірних перерізів. Ці перерізи близькі до аналогічних перерізів однократної іонізації *L*-форм молекул. При цьому характеристики структури молекул, розраховані методом теорії функціонала густини і використані в розрахунках перерізів, дають кращий опис поведінки перерізів при енергіях до 30 еВ, ніж в наближенні Хартрі–Фока. Проведена апроксимація абсолютних значень повних перерізів іонізації *D*-форм молекул глютаміну і глютамінової кислоти за формулами ВЕВ і ВЕД моделей (3 параметри) і Гризінського (4 параметри). Показано, що ці формули з розрахованими параметрами можна використовувати для обчислення перерізів іонізації при високих енергіях і для обчислення швидкостей іонізації.

Варто також зазначити, що мас-спектрометричні дослідження амінокислот електронним ударом у газовій фазі дають багату інформацію про їх унікальні властивості, дозволяють визначити величину ступеня фрагментації у процесі взаємодії з електронами, оцінити параметри міжмолекулярних зв'язків.

Автори щиро вдячні академіку НАН України О.Б. Шпеніку, Г.М. Гомонай та О.М. Поп за допомогу при підготовці цієї роботи, також окрема

подяка колегам з Литви J. Tamulienė і L. Baliulytė за люб'язно надану можливість використати результати їх розрахунків.

1. H.-D. Jakubke, H. Jeschkeit. *Aminosäuren, Peptide, Proteine* (Chemie, 1982).
2. O.V. Smirnov, A.A. Basalajev, V.M. Boitsov, S.Yu. Viaz'min, A.L. Orbeli, M.V. Dubina. Fragmentation of D- and L-enantiomers of amino acids through interaction with $^3\text{He}^{2+}$ ions. *Techn. Phys.* **84**, No. 11, 121 (2014).
3. L. Sanche. Interaction of low energy electrons with DNA: Applications to cancer radiation therapy. *Radiat. Phys. Chem.* **128**, 36 (2016).
4. C. Liu, Q. Zhou, Y. Li, L.V. Garner, S.P. Watkins, L.J. Carter, J. Smoot, A.C. Gregg, A.D. Daniels, S. Jervey, D. Albaiu. Research and development on therapeutic agents and vaccines for COVID-19 and related human coronavirus diseases. *ACS Cent. Sci.* **6**, 315 (2020).
5. A.M. Baig, A. Khaleeq, U. Ali, H. Syeda. Evidence of the COVID-19 virus targeting the CNS: tissue distribution, host–virus interaction, and proposed neurotropic mechanisms. *ACS Chem. Neurosci.* **11**, 995 (2020).
6. I.I. Fabrikant, S. Eden, N.J. Mason, J. Fedor. Recent progress in dissociative electron attachment: From diatomics to biomolecules.. *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **66**, 546 (2017).
7. C.M. Jones, M. Brenier, E. Carson, K.E. Colyer, R. Metz, A. Pawlow, E.D. Wischow, I.K. Webb, E.J. Andriole, J.C. Poutsma. Gas-phase acidities of the 20 protein amino acids. *Int. J. Mass Spectrom.* **267**, No. 27, 54 (2007).
8. J. Bonner, Y.A. Lyon, C. Nellesen, R.R. Julian. Photoelectron transfer dissociation reveals surprising favorability of zwitterionic states in large gaseous peptides and proteins. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 10286 (2017).
9. K. Yong-Kim, M.E. Rudd. Binary-encounter-dipole model for electron-impact ionization. *Phys. Rev. A* **50**, 3954 (1994).
10. K. Yong-Kim, K.K. Irikura, M.A. Ali. Electron-impact total ionization cross sections of molecular ions. *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.* **105**, 285 (2000).
11. H. Tanaka, M.J. Brunger, L. Campbell, H. Kato, M. Hoshino, A.R.P. Rau. Scaled plane-wave Born cross sections for atoms and molecules. *Rev. Mod. Phys.* **88**, 025004 (2016).
12. M. Gryziński. Classical theory of atomic collisions. I. Theory of inelastic collisions. *Phys. Rev.* **138**, A336 (1965).
13. M.A. Rosanoff. On Fischer's classification of stereo-isomers. *J. Am. Chem. Soc.* **28**, 114 (1906).
14. O.B. Shpenik, A.M. Zavilopulo, O.V. Pylypchynets. Fragmentation of PTCDA molecule by electron impact. *Dopov. Nats. Akad. Nauk Ukr.* **5**, 44 (2018) (in Ukrainian).
15. O. Shpenik, A. Zavilopulo, E. Remeta, S. Demes, M. Erdevdy. Inelastic processes of electron interaction with chalcogens in the gaseous phase. *Ukr. J. Phys.* **65**, 557 (2020).
16. A.N. Zavilopulo, O.B. Shpenik, A.N. Mylymko, V.Yu. Shpenik. Mass spectrometry of d-ribose molecules. *Int. J. Mass Spectrom.* **441**, 1 (2019).

17. A. Ostroverkh, A. Zvilopulo, O. Shpenik. Ionization of guanine, adenine and thymine molecules by electron impact. *Eur. Phys. J. D* **73**, 38 (2019).
18. A.M. Zvilopulo, O.B. Shpenik, O.V. Pylypchynets. Xylitol molecule mass spectrometry. *Techn. Phys.* **89**, No. 1, 16 (2019) (in Russian).
19. E. Illenberger, J. Momigny. Gaseous molecular ions. An introduction to elementary processes induced by ionization. *Topics Phys. Chem.* **2**, 346 (1992).
20. R.L. Jean Maruani, E.J. Brändas. *Progress in Theoretical Chemistry and Physics* (Springer, 2013).
21. J.H. Gross. *Mass Spectrometry* (Springer, 2011).
22. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson. *Gaussian 09, Revision E.01* (Gaussian Inc., 2009).
23. Sh.Sh. Demesh, A.N. Zvilopulo, O.B. Shpenik, E.Yu. Remeta. Fragment appearance energies in dissociative ionization of a sulfur hexafluoride molecule by electron impact. *Techn. Phys.* **85**, No. 6, 44 (2015).
24. Sh.Sh. Demesh, E.Yu. Remeta. Ion appearance energies at electron-impact dissociative ionization of sulfur hexafluoride molecule and its fragments. *Eur. Phys. J. D.* **69**, 168 (2015).
25. National Center for Biotechnology Information. *PubChem Database. Glutamine, CID=5961* [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Glutamine].
26. National Center for Biotechnology Information. *PubChem Database. Glutamic acid, CID=33032* [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Glutamic-acid].
27. M.D. Hanwell, D.E. Curtis, D.C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G.R. Hutchison. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *J. Cheminform.* **4**, 17 (2012).
28. P. Papp, P. Shchukin, J. Kočíšek, Š. J Matejčík. Electron ionization and dissociation of aliphatic amino acids. *Chem. Phys.* **137**, 105101 (2012).
29. M.I. Migovich, V.A. Kel'man. Study of the spectral-luminescent properties of the threonine molecule. *Opt. Spektrosk.* **121**, 69 (2016) (in Russian).
30. NIST Standard Reference Database [http://www.webbook.nist.gov].
31. *Spectral Database for Organic Compounds SDBS* [https://sdb.sdb.aist.go.jp].
32. T. Fiegele, G. Hanel, I. Torres, M. Lezius, T.D. Märk. Threshold electron impact ionization of carbon tetrafluoride, trifluoromethane, methane and propane. *J. Phys. B* **33**, 4263 (2000).
33. A.N. Zvilopulo, A.I. Bulhakova. Mass spectrometry of glutamic acid and glutamine in the gas phase. *Techn. Phys. Lett.* **45**, No. 24, 36 (2019).
34. L. Baliulytė. *Quantum Chemical Investigations of the Fragmentation of Amino Acids by Low Energy Electrons. Dr. Sci. thesis* (Vilnius, 2020).
35. I.I. Shafranyosh, Yu.Yu. Svyda, M.I. Sukhoviya, M.I. Shafranyosh, B.F. Minaiev, H.V. Barishnikov, V.A. Minaiev. Absolute effective cross sections of ionization of adenine and guanine molecules by electron impact. *Techn. Phys.* **85**, No. 10, 16 (2015).
36. P. Mozejko, L. Sanche. Cross section calculations for electron scattering from DNA and RNA bases. *Radiat. Environ. Biophys.* **42**, 201 (2003).
37. D. Gross, G. Grodsky. On the sublimation of amino acids and peptides. *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1678 (1955).
38. Y. Yuan, M.J.L. Mills, P.L.A. Popelier, F. Jensen. Comprehensive analysis of energy minima of the 20 natural amino acids. *J. Phys. Chem.* **118**, 7876 (2014).
39. A. Gil, S. Simon, L. Rodríguez-Santiago, J. Bertrán, M. Sodupe. Influence of the side chain in the structure and fragmentation of amino acids radical cations. *J. Chem. Theor. Comput.* **3**, 2210 (2007).
40. S. Simon, A. Gil, M. Sodupe, J. Bertrán. Structure and fragmentation of glycine, alanine, serine and cysteine radical cations. A theoretical study. *J. Mol. Struct. (Theor. Chem.)* **727**, 191 (2005).
41. H.-F. Lu, F.-Y. Li, S. H. Lin. Theoretical interpretation of the fragments generated from a glycine radical cation. *J. Phys. Chem.* **42**, 9233 (2004).

Одержано 28.09.20

A.M. Zvilopulo, S.S. Demes,
E.Yu. Remeta, A.I. BulhakovaELECTRON-IMPACT
IONIZATION OF THE GLUTAMIC
ACID AND GLUTAMINE MOLECULES

The yield of positive ions formed as a result of the electron-impact dissociative ionization of glutamic acid (Glu-Acid) and glutamine (Gln) molecules in the gaseous phase has been studied both experimentally and theoretically. The experiment was performed using an MX-7304A monopole mass spectrometer in a mass number interval of 10–150 Da. The mass spectra of Glu-Acid and Gln molecules at various temperatures and the dynamics of the ionic fragment yield in an interval of initial substance evaporation temperatures of 310–430 K were studied, and the specific features of the relevant ionic fragment formation at the electron impact were analyzed in detail. *Ab initio* calculations of ionization potentials for glutamic acid and glutamine molecules were performed in the adiabatic approximation and on the basis of binding energies for the HOMO and LUMO orbitals of neutral molecules. The cross-sections of the single-electron ionization of both molecules by the electron impact were calculated in the framework of the binary encounter Bethe model and using the Gryziński formula. The calculated molecular constants were shown to agree well with the obtained experimental data.

Keywords: mass spectrum, amino acid, dissociative ionization, ionic fragment, ionization cross-section.