

02
Элементарные процессы при столкновениях ионов с молекулами триптофана

© В.В. Афросимов,¹ А.А. Басалаев,¹ В.В. Кузьмичев,^{1,2} М.Н. Панов,¹ О.В. Смирнов^{1,3}

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

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
 194064 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский Академический университет — научно-образовательный центр нанотехнологий РАН,
 195220 Санкт-Петербург, Россия
 e-mail: a.basalaev@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 6 августа 2015 г.)

С целью исследования механизма радиационных повреждений молекул аминокислот методом времяпролетной масс-спектрометрии измерены относительные сечения элементарных процессов, происходящих при однократных столкновениях молекул триптофана, находящихся в газовой фазе, с ионами He²⁺ с энергией 4 keV/u. Изучены каналы процесса фрагментации промежуточных однозарядных и двухзарядных молекулярных ионов триптофана, образующихся в процессах одноэлектронного захвата, двухэлектронного захвата и захвата электронов с ионизацией. Наблюдается существенное различие в масс-спектрах фрагментации промежуточных двухзарядных ионов, образующихся в процессах захвата с ионизацией и двойного захвата, связанное с разной энергией возбуждения ионов {C₁₁H₁₂N₂O₂}^{2+*}.

Введение

Биологическая значимость аминокислот стимулирует исследования процессов ионизации и сопутствующей фрагментации этих молекул в газовой фазе при взаимодействии с различными частицами и излучением. Молекула триптофана (Trp) является одной из наиболее изученных по сравнению с остальными семью незаменимыми аминокислотами. Интенсивно проводились исследования фотоионизации изолированных молекул триптофана ВУФ [1–4] и лазерным излучением [5–8]. Было показано, что процесс фотоионизации валентной оболочки сопровождается фрагментацией образующихся однозарядных молекулярных ионов Trp⁺. Разрушающее действие УФ излучения на аргинин, глутаминовую кислоту и триптофан, растворенных в глицериновой матрице, исследовалось в работе [9]. Деградация аминокислот в твердом состоянии под действием мягких рентгеновских лучей изучалась в работе [10]. Диссоциативная ионизация триптофана при взаимодействии с электронами в диапазоне энергий электронов 10–150 eV изучалась в работе [11].

Работы по исследованию взаимодействия ионов с некоторыми алифатическими аминокислотами ведутся последнее время [12–17]. В этих работах было показано, что для исследованных аминокислот однократная ионизация молекулы с высокой вероятностью сопровождается ее фрагментацией, зависящей от электронной структуры молекулы.

Целью настоящей работы было исследование механизма радиационных повреждений молекул аминокислот, основанное на измерении относительных сечений различных элементарных процессов (1) изменения зарядового состояния партнеров столкновения при вза-

имодействии ионов He²⁺ с молекулами ароматической аминокислоты триптофан (C₁₁H₁₂N₂O₂)

$$\text{He}^{2+} + \text{Trp} \rightarrow \text{He}^{(2-s)+} + \{\text{Trp}\}^{n+} + (n-s)e^-, \quad (1)$$

где {Trp}ⁿ⁺ — промежуточное состояние молекулярного иона, образующегося в процессе захвата *s* электронов ионом He²⁺ (*s* = 1, 2), (*n* – *s*) — число свободных электронов, возникающих в процессах захвата. При обозначении процессов будут использованы четыре числа, соответствующие начальным и конечным зарядовым состояниям взаимодействующих частиц {2(2 – *s*)*0n*}. Относительные сечения соответствующих процессов будут обозначаться как σ_{0n}^{22-s} .

1. Методика эксперимента

В настоящей работе была использована экспериментальная методика, примененная ранее при исследовании взаимодействия ионов с алифатическими аминокислотами [16,17]. Коллимированный монокинетический пучок ионов ³He²⁺ с энергией 4 keV/u 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-спектрометра. Ионы, прошедшие оптическую систему масс-спектрометра, 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 налетающих ионов после взаимодействия определялось электростатическим анализатором. Импульсы детекторов налетающих ионов He^+ или атомов He , образовавшихся после захвата одного или двух электронов, использовались в качестве стартового сигнала регистрирующей системы. Сигналы детектора времяпролетного масс-спектрометра регистрировались в „многоstopовом“ режиме. Масс-спектрометр обеспечивал полный сбор ионов-фрагментов с начальными энергиями до 9 eV.

Эффузионная струя молекул триптофана получалась при нагреве в печи кристаллического DL-Триптофана. Абсолютная температура печи измерялась с точностью $\pm 0.12\%$ и во время измерения спектров поддерживалась постоянной с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Было обнаружено, что в печи из нержавеющей стали происходит разложение триптофана с образованием CO_2 и триптамина ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2$, $m = 160$ u), что согласуется с данными работ [6,8,18,19] о влиянии каталитического действия подложки на процесс сублимации кристаллического триптофана. Для предотвращения разложения триптофана была изготовлена фторопластовая ячейка с фторопластовым капилляром. В модернизированной печи при рабочих температурах 205–220°C разложения триптофана не наблюдалось.

Определение относительных величин сечений фрагментации молекулярных ионов проводилось на основе анализа масс-спектров, из которых была вычтена фоновая составляющая. Полученные после вычитания фона масс-спектры нормировались на интеграл тока пучка налетающих ионов и количество вещества, прошедшего через область взаимодействия и сконденсировавшегося на датчике кварцевых микровесов. Такая процедура позволяла получить относительные величины сечений процессов захвата одного электрона σ^{21} и захвата двух электронов σ^{20} . Программа обработки результатов измерений позволяла формировать масс-спектры, обусловленные процессами, в которых одновременно образовались один, два или три заряженных фрагмента. Таким образом, были разделены процессы одноэлектронного захвата {2101} (образовался только один заряженный фрагмент), захвата электрона с ионизацией {2102} (образовались два заряженных фрагмента) и захвата электрона с двукратной ионизацией {2103} (образовалось три заряженных фрагмента).

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Относительные сечения элементарных процессов

В табл. 1 приведены относительные сечения процессов изменения зарядового состояния при столкновениях ионов He^{2+} с энергией 4 keV/u ($V_p = 0.41$ au) с молекулами триптофана. Все сечения отсчитываются от полного сечения захвата одного электрона σ^{21} , равного сумме сечений одноэлектронного захвата {2101}, захвата с

Таблица 1. 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	$N_{s,n}(\text{H}^+)/\sum_{s,n}N_{s,n}(\text{H}^+)$, %
σ^{21}	100	11.9
σ^{20}	70.2 ± 5	88.1
σ_{01}^{21}	83.9 ± 5	2.8
σ_{02}^{21}	11.6 ± 3	6.1
σ_{03}^{21}	4.5 ± 1.5	2.9
σ_{02}^{20}	43.9 ± 3	51.0
σ_{03}^{20}	26.3 ± 3	37.5

ионизацией {2102} и захвата с двукратной ионизацией {2103}. При измерении сечения захвата двух электронов σ^{20} были определены относительные величины сечений процессов двухэлектронного захвата {2002} и захвата двух электронов с ионизацией {2003}.

Из приведенных данных следует, что фрагментация образующегося промежуточного молекулярного иона сильно зависит от его заряда и электронного возбуждения. Характерной особенностью фрагментации ионов органических веществ является образование протонов, причем, как показали измерения, в основном образование протонов происходит при фрагментации многозарядных ($n > 1$) промежуточных молекулярных ионов. В табл. 1 приведены величины относительного количества зарегистрированных при осуществлении процесса $\{2(2-s)0n\}$ протонов $N_{s,n}(\text{H}^+)$ к суммарному числу протонов, зарегистрированных во всех изученных процессах.

2.2. Фрагментация однозарядных ионов триптофана

Однократная ионизация молекулы триптофана, происходящая в процессе одноэлектронного захвата {2101}, с высокой вероятностью сопровождается фрагментацией образующегося однозарядного молекулярного иона на ион меньшей массы и нейтральные фрагменты. Типичный масс-спектр образующихся в этом процессе ионов-фрагментов приведен на рис. 1. Относительная интенсивность наблюдаемых ионов-фрагментов приведена в табл. 2. При идентификации ионов-фрагментов, имеющих массу m , из всех возможных комбинаций выбирались те ионы, образование которых требует минимального количества разрываемых связей и перегруппировки атомов между образующимися ионом и нейтральными фрагментами.

Для сравнения в табл. 2 приведены данные по фрагментации молекул триптофана при ионизации электронами ($E_{el} = 70$ eV) [20,21] и ВУФ излучением He I ($E_\gamma = 21.2$ eV) [3]. В таблицах NIST [20] приведены три набора данных для D и L энантиомеров и для раце-

Таблица 2. Относительная интенсивность ионов-фрагментов, образующихся при фрагментации однозарядного иона Trp⁺

Фрагмент	<i>m</i> , у	{2101}	<i>E_γ</i> = 21.2 eV [3]	<i>e⁻E_{el}</i> = 70 eV [20]
H ⁺	1	12		
HCNH ⁺ , CO ⁺	28	42		74
C ₂ H ₆ N ⁺ , CO ₂ [±]	44	9	8	11
C ₂ H ₄ NO ₂ [±]	74	11	6	13
C ₆ H ₅ [±]	77	25	10	85
C ₇ H ₅ N ⁺	103	8	16	83
C ₇ H ₆ N ⁺	104	13	13	11
C ₉ H ₇ ⁺ , C ₈ H ₅ N ⁺	115	2	5	16
C ₈ H ₇ N ⁺	117	23	26	29
C ₉ H ₇ N ⁺	129	54	45	33
C ₉ H ₈ N ⁺	130	999	999	999
C ₉ H ₉ N ⁺	131	145	178	101
C ₉ H ₁₀ N ⁺	132	26	22	20
C ₁₀ H ₈ N ⁺	142	12	7	7
C ₁₀ H ₁₀ N ₂ [±]	158	15	22	16
C ₁₀ H ₁₁ N ₂ [±]	159	18	30	20
C ₁₀ H ₁₂ N ₂ [±]	160	7	10	3
C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂ [±]	204 + 205 + 206	96	58	55

матной смеси *DL*-Триптофана. Эти данные несколько различаются между собой, хотя, как было показано в работе [17], при одинаковых условиях эксперимента этих различий не должно быть. Поэтому в табл. 2 приведены усредненные данные для ионизации электронным ударом. Сумма относительных сечений каналов процессов фрагментации, приведенных в табл. 2, составляет 75% сечения процесса одноэлектронного захвата ионами He²⁺, 80% сечения ионизации электронным ударом и 95% ионизации ВУФ-излучением с энергией 21.2 eV.

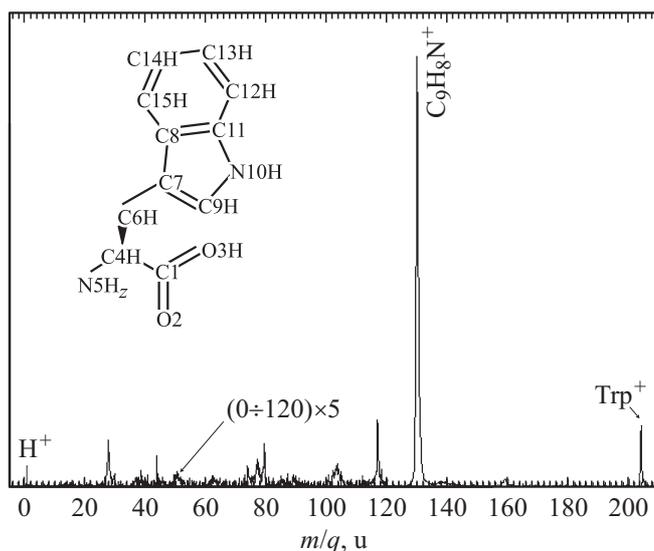


Рис. 1. Масс-спектр ионов-фрагментов промежуточных однозарядных ионов Trp⁺, образующихся в процессе одноэлектронного захвата {2101}. Часть спектра в диапазоне масс от 1 до 120 у умножена на 5. На вставке изображена структурная формула триптофана. Числа около атомов С, N и О обозначают порядковый номер атома.

Как видно из приведенных результатов, основным каналом фрагментации иона Trp⁺ является появление иона C₉H₈N⁺ с массой *m* = 130 у, который представляет собой ион боковой цепи аминокислоты и образуется при разрыве связи С4–С6 (см. вставку на рис. 1). С высокой вероятностью происходит образование фрагмента с массой *m* = 131 у, представляющего собой протонированную боковую цепь аминокислоты. Интенсивность фрагмента C₁₀H₁₁N₂⁺ с массой *m* = 159 у, образующегося в процессе отрыва нейтрального фрагмента C₁O₂O₃H при разрыве связи С4–С1, относительно невелика в отличие от фрагментации однозарядных ионов большинства алифатических аминокислот, для которых отрыв нейтральной группы СООН является основным. Высокая вероятность появления недиссоциированного родительского иона Trp⁺ также является характерной особенностью триптофана. В табл. 2 в графе C₁₁H₁₂N₂O₂[±] приведена суммарная интенсивность пиков с массами 204–206 у. Хорошее согласие в соотношении интенсивности экспериментально наблюдаемых пиков (204:205:206) 100:13.8 ± 1:2 ± 1 с изотопным соотношением для соединения C₁₁H₁₂N₂O₂ (100:13.21:1.2 [21]) подтверждает корректность процедуры обработки измеряемых спектров. Идентификация пика *m* = 28 у как иона фрагмента HC₄N₅H⁺ (см. вставку на рис. 1) была основана на результатах работ [3,13,22], посвященных фрагментации некоторых алифатических аминокислот. Молекулярный ион-фрагмент C₂H₄[±] той же массы, который мог бы образоваться при фрагментации бензольного кольца, входящего в боковую цепь аминокислоты, при разрыве двух связей и миграции от нейтрального фрагмента двух атомов водорода, скорее всего, не образуется. По крайней мере, при исследовании фрагментации однозарядных ионов бензола образование массы *m* = 28 у

Таблица 3. Дефект энергии процесса $\text{He}^{2+} + \text{Trp} \rightarrow \text{He}^+(n) + \text{Trp}^+(k)$ и энергия возбуждения промежуточных ионов $\text{Trp}^+(k)$

Начальное состояние	Конечное состояние	Q , eV	$E_b(\text{Trp}^+(k)) - E_b(\text{Trp}^+(1))$, eV	R_c , au
$\text{He}^{2+} + \text{Trp}$	$\text{He}^+(n=1) + \text{Trp}^+(1)$	-46.62	0	< 1*
	$\text{He}^+(n=1) + \text{Trp}^+(17)$	-39.02	26.4	$\sim 1.5^*$
	$\text{He}^+(n=2) + \text{Trp}^+(1)$	-5.80	0	4.7
	$\text{He}^+(n=2) + \text{Trp}^+(2)$	-5.25	0.55	5.2
	$\text{He}^+(n=2) + \text{Trp}^+(3)$	-3.83	1.97	7.1
	$\text{He}^+(n=2) + \text{Trp}^+(4)$	-2.50	3.3	10.9
	$\text{He}^+(n=2) + \text{Trp}^+(5)$	-1.78	4.02	15.2

* Используемая в работе грубая оценка R_c при таких межъядерных расстояниях не корректна, но позволяет сделать вывод, что эти каналы процесса не попадают в „окно реакции“.

не наблюдали, а при фрагментации однозарядных ионов толуола интенсивность этого пика была незначительна.

Качественный анализ процесса одноэлектронного захвата, позволяющий установить наиболее вероятные конечные электронные состояния партнеров столкновений, может быть сделан на основании многоуровневой модели Ландау–Зинера [23]. Для проведения оценок необходимо знание дефекта энергии процесса Q . Определение величины Q требует знания энергии возможных начальных и конечных состояний партнеров столкновения. Для оценки энергии возможных конечных состояний иона $\text{Trp}(k)^+$ были взяты данные об энергии связи электронов в 17 верхних состояниях молекулы триптофана, измеренные методом фотоэлектронной спектроскопии [3]. Эти данные хорошо согласуются с квантово-химическими расчетами энергии молекулярных орбиталей триптофана [24]. Данные о конечных электронных состояниях иона $\text{He}^+(n)$ взяты из таблиц [25].

В табл. 3 приведены величины дефекта энергии для различных каналов процесса одноэлектронного захвата при столкновении He^{2+} с молекулами триптофана. Процесс захвата электрона многозарядными ионами у атомов эффективно происходит вследствие ландау–зинеровских переходов в области псевдопересечений термов образующейся квазимолекулы. R_c (au) $\approx 1/(-Q)$ au — оценка расстояния сближения сталкивающихся частиц, при котором и происходит электронный переход, причем при рассматриваемых скоростях столкновений процесс имеет большое сечение, если $R_c \sim 4-10$ au („окно реакции“) [26]. Как видно из приведенных данных (графа R_c табл. 3), при захвате электрона в основное состояние иона $\text{He}^+(n=1)$ Q очень велик. Следовательно, этот канал процесса может осуществляться только при близких столкновениях, и поэтому сечение процесса должно быть малым. Реализация этого канала процесса должна вести к появлению промежуточного молекулярного иона $\text{Trp}^+(k)$ в возбужденном состоянии, например, с $2s$ вакансиями у атомов С, О или N ($k = 11-17$ [3]).

В области „окна реакции“ осуществляются процессы захвата электрона в возбужденное состояние иона $\text{He}^+(n=2)$, что сопровождается относительно небольшим возбуждением образующегося промежуточ-

ного молекулярного иона, которое в табл. 3 оценено как разность энергий связи состояний $E_b(\text{Trp}^+(k)) - E_b(\text{Trp}^+(1))$. Однако по результатам измерений энергий появления [11] для образования фрагмента $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}^+$ с массой 130 и необходимо всего 0.8 eV.

Из результатов квантово-химических расчетов [24] следует, что две верхние занятые молекулярные орбитали (НОМО) триптофана формируются π -электронами боковой цепи ароматической аминокислоты. Причем, как видно из табл. 3, образование вакансий именно на этих орбиталях в процессе захвата электрона имеет высокую вероятность. С другой стороны, НОМО большинства алифатических аминокислот формируется изолированной парой электронов атома азота [3,24,27], принадлежащего аминной группе аминокислоты (для триптофана N5 на рис. 1). Вероятно, именно это различие и приводит к тому, что наиболее интенсивный канал фрагментации большинства аминокислот, связанный с отрывом группы COOH , а в случае триптофана, ведущий к образованию фрагмента $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2^+$ $m = 159$ u, оказывается маловероятным.

2.3. Фрагментация двухзарядных ионов триптофана

При взаимодействии молекул триптофана, находящихся в газовой фазе, с ионами He^{2+} с высокой вероятностью осуществляются элементарные процессы захвата одного электрона с ионизацией {2102} и {2002}. Они ведут к образованию промежуточных двухзарядных ионов, которые затем диссоциируют на два заряженных и нейтральных фрагмента. Масс-спектры ионов-фрагментов, возникающих при фрагментации промежуточных двухзарядных ионов Trp^{2+} , образующихся в процессах {2102} (спектр *a*) и {2002} (спектр *b*) приведены на рис. 2. Наблюдаемое уширение пиков в масс-спектрах по сравнению с рис. 1 объясняется тем, что из-за кулоновского взаимодействия заряженные фрагменты имеют начальные кинетические энергии, существенно превышающие начальные энергии фрагментов, образующихся при фрагментации однозарядных ионов.

Как видно из приведенных данных, спектры ионов-фрагментов сильно различаются. В спектре (*a*) имеется

Таблица 4. Относительная интенсивность пар ионов, образующихся при фрагментации двухзарядных ионов Trp^{2+} в процессе захвата с ионизацией {2102}. Данные нормированы на интенсивность группы пиков (25–29 u, 130 u)

Ion1/Ion2	1	11–17	25–29	36–46	49–54	74
12–17	20					
25–29	22	22				
36–46	21	16	71			
49–54		7	33	33		
58–68		45	22	20	7	
70–82			32	14	6	
82–94			11	10	4	
96–106			18			
107–120			6			
130			99	17	3	20

Таблица 5. Относительная интенсивность пар ионов, образующихся при фрагментации двухзарядных ионов Trp^{2+} в процессе двухэлектронного захвата {2002}. Данные нормированы на интенсивность группы пиков (25–29 u, 36–46 u)

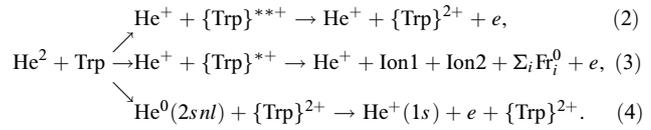
Ion1/Ion2	1	11–17	25–29	36–46	49–54	74
12–17	46					
25–42	94	39				
36–46	65	32	99			
49–54	41	17	54	28		
58–68	25		34	26	12	
70–82			38	16	7	
82–94			12	6		
96–106			12			
130			10	2		2

три ярко выраженных пика, соответствующих массам 1 u, (28 + 29) u и 130 u. В спектре (b) хорошо выделяются пики 1 u и 130 u, а также пик с массой 79.5 u, идентифицируемый как двухзарядный ион $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_{22}^{+}$. Остальная часть спектра формируется пиками, представляющими собой группы неразрешаемых пиков. Пик с массой 79.5 u, образующийся в процессе {2102}, не имеет парной частицы и поэтому при формировании масс-спектров, в которых образовалась только одна заряженная частица, включается в спектр процесса {2101} (рис. 1), что учитывалось при обработке спектров.

В табл. 4 и 5 приведены относительные интенсивности пар ионов, полученные из анализа двумерной карты совпадений, в которой по оси x отложено время регистрации первого иона–фрагмента, а по оси y — второго. Данные в таблицах нормированы на самый интенсивный пик, который для процесса захвата с ионизацией соответствовал группе Ion1 (25–29), а Ion2 — 130, а для процесса двукратного захвата — группе Ion1 (25–29), а Ion2 — (36–46).

Процесс захвата с ионизацией при взаимодействии ионов He^{2+} с молекулами Trp может осуществляться в

трех различных процессах:



Во-первых, захват электрона осуществляется с образованием молекулярного иона в автоионизационном состоянии, распад которого происходит, как правило, быстрее процесса фрагментации [28]. В процессе (2) вылетевший электрон может унести значительную часть энергии возбуждения молекулярного иона $\{\text{Trp}\}^{2+}$. Во-вторых, дополнительная ионизация осуществляется одновременно с фрагментацией промежуточного молекулярного иона $\{\text{Trp}\}^{*+}$ (процесс 3). Образовавшаяся пара (Ion + медленный электрон) не может стать нейтральной частицей из-за того, что время разлета частиц $\sim 10^{-12}$ s много меньше времени радиационной рекомбинации. В-третьих, в процессе захвата двух электронов могут образовываться атом гелия в автоионизационном состоянии $\text{He}^0(2snl)$ и молекулярный ион $\{\text{Trp}\}^{2+}$ в слабо возбужденном состоянии (процесс 4). Невысокая энергия возбуждения $\{\text{Trp}\}^{2+}$ обусловлена тем, что при образовании атома $\text{He}^0(2s2p)$ и иона $\{\text{Trp}\}^{2+}$ в невозбужденном состоянии процесс практически резонансный $Q \approx 0$ eV. Энергия двукратной ионизации $DIE \approx 20.7$ eV была оценена по эмпирической формуле, предложенной в работе [29] для ароматических углеводов.

Процесс двойного захвата, таким образом, происходит с образованием атомов в состояниях $\text{He}^0(1snl)$ и имеет значительный дефект энергии Q , что должно приводить к формированию промежуточных ионов $\{\text{Trp}\}^{2+}$ со значительно бóльшей энергией возбуждения, чем

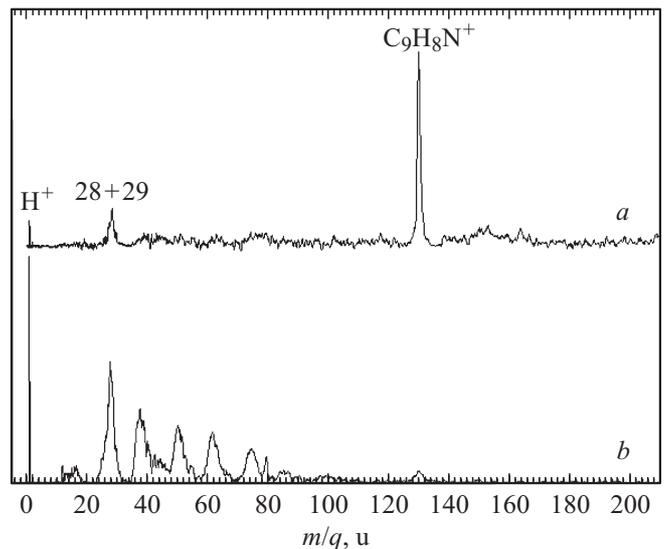


Рис. 2. Масс-спектр ионов-фрагментов промежуточных двухзарядных ионов Trp^{2+} , образующихся в процессах захвата одного электрона с ионизацией {2102} (спектр a) и двухэлектронного захвата {2002} (спектр b). Для удобства спектр (a) сдвинут по оси ординат.

в процессах (2) и (4). Высокая энергия возбуждения $\{\text{Trp}\}^{2+}$ объясняет образование с большей вероятностью пар более легких фрагментов (рис. 2 и табл. 5) и, как следствие, большего числа нейтральных фрагментов, не наблюдаемых в эксперименте.

Заключение

Измерены относительные сечения процессов захвата одного и двух электронов при взаимодействии ионов He^{2+} с молекулами триптофана. Выделен вклад в полное сечение процессов захвата одного и двух электронов с дополнительной ионизацией. Измерены относительные сечения фрагментации молекулярных ионов, образующихся в процессе одноэлектронного захвата. Показано, что при одноэлектронном захвате ионом He^{2+} вероятности основных каналов процессов фрагментации близки к вероятностям процессов, вызванных ионизацией молекул электронным ударом при энергии электронов в районе максимума сечения ионизации. Показано, что образование протонов при фрагментации молекулярных ионов происходит в основном при осуществлении многоэлектронных процессов, в которых образуется более одного иона-фрагмента. Существенное различие в фрагментации промежуточных молекулярных ионов $\{\text{Trp}\}^{2+}$, образующихся в процессах двухэлектронного захвата и захвата с ионизацией, объясняется тем, что в процессе захвата с ионизацией энергия электронного возбуждения молекулярного иона меньше. Определены наиболее вероятные пары образующихся фрагментов. Вся совокупность полученных данных указывает на то, что фрагментация молекулярных ионов триптофана в основном определяется электронным возбуждением, а не передачей кинетической энергии альфа-частицей атомам молекулы.

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

Список литературы

- [1] Акопян М.Е., Логинов Ю.В. // Химия высоких энергий. 1967. Т. 1. № 2. С. 97–102.
- [2] Cannington P.H., Ham N.S. // J. Electron Spect. Relat. Phenom. 1983. Vol. 32. P. 139–151.
- [3] Plekan O., Feyer V., Richter R., Coreno M., Prince K.C. // Mol. Phys. 2008. Vol. 106. N 9–10. P. 1143–1153.
- [4] Wilson K.R., Jimenez-Cruz M., Nicolas C., Belau L., Leone S.R., Ahmed M. // J. Phys. Chem. A. 2006. Vol. 110. P. 2106–2113.
- [5] Rizzo T.R., Park Y.D., Peteanu L., Levy D.H. // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 83. P. 4819–4820.
- [6] Rizzo T.R., Park Y.D., Peteanu L.A., Levy D.H. // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 84. P. 2534–2541.
- [7] Grottemeyer J., Schlag E.W. // Acc. Chem. Res. 1989. Vol. 22. P. 399–406.
- [8] Tseng C.-M., Dyakov Y.A., Huang H.C., Huang K.Yu., Lee Y.T., Ni C.-K., Chiang Su-Yu. // J. Chem. Phys. 2010. Vol. 133. P. 074307.
- [9] Лутвинов В.А., Конне В.Т., Логачев Ю.Е., Бобков В.В. // Изв. РАН. Серия физ. 2010. Т. 74. № 2. С. 203–207.
- [10] Zubavichus Y., Zharnikov M., Shaporenko A., Fuchs O., Weinhardt L., Heske C., Umbach E., Denlinger J.D., Grunze M. // J. Phys. Chem. A. 2004. Vol. 108. P. 4557–4565.
- [11] Вукстич В.С., Романова Л.Г., Мегела И.Г., Снегурский А.В. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. Вып. 6. С. 64–72.
- [12] Bari S., Sobocinski P., Postma J., Alvarado F., Hoekstra R., Bernigaud V., Manil B., Rangama J., Huber B., Schlathölder T. // J. Chem. Phys. 2008. Vol. 128. P. 074306.
- [13] Bari S., Alvarado F., Postma J., Sobocinski P., Hoekstra R., Schlathölder T. // Eur. Phys. J. D. 2009. Vol. 51. P. 81–87.
- [14] Maclot S., Capron M., Maisonny R., Ławicki A., Méry A., Rangama J., Chesnel J.-Y., Bari S., Hoekstra R., Schlathölder T., Manil B., Adoui L., Rousseau P., Huber B.A. // Chem. Phys. Chem. 2011. Vol. 12. P. 930–936.
- [15] Capron M., Díaz-Tendero S., Maclot S., Domaracka A., Lattouf E., Ławicki A., Maisonny R., Chesnel J.-Y., Méry A., Pouilly J.-C., Rangama J., Adoui L., Martín F., Alcamí M., Rousseau P., Huber B.A. // Chem. Eur. J. 2012. Vol. 18. P. 9321–9332.
- [16] Афросимов В.В., Басалаев А.А., Морозов Ю.Г., Панов М.Н., Смирнов О.В., Тронн Э.А. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 9. С. 1–8.
- [17] Смирнов О.В., Басалаев А.А., Бойцов В.М., Вязьмин С.Ю., Орбели А.Л., Дубина М.В. // ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 11. С. 121–127.
- [18] Zhan Q., Wright S.J., Zenobi R. // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 1997. Vol. 8. P. 525–531.
- [19] Huiskens F., Rouillé G., Arold M., Staicu A., Henning Th. // AIP Conference Proceedings. 2008. Vol. 1084. P. 539–544.
- [20] NIST Chemistry WebBook. //http://webbook.nist.gov/chemistry.
- [21] NIST Mass Spectral Search Program. //http://chemdata.nist.gov.
- [22] Jochims H.-W., Schwell M., Chotin J.-L., Clemino M., Dulieu F., Baumgärtel H., Leach S. // Chem. Phys. 2004. Vol. 298. P. 279–297.
- [23] Salop A., Olson R.E. // Phys. Rev. A. Vol. 13. P. 1312.
- [24] Dehareng D., Dive G. // Int. J. Mol. Sci. 2004. Vol. 5. P. 301–332.
- [25] NIST Atomic Spectra Database. //http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm.
- [26] Janev R.K., Presnyakov L.P. // Phys. Rep. 1981. Vol. 70. N 1.
- [27] Campbell S., Beauchamp J.L., Rempe M., Lichtenberger D.L. // Int. J. Mass Spect. Ion Proc. 1992. Vol. 117. P. 83–99.
- [28] Osipov T., Cocke C. L., Prior M. H., Landers A., Weber Th., Jagutzki O., Schmidt L., Schmidt-Böcking H., Dörner R. // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 90. P. 233 002.
- [29] Tobita S., Leach S., Jochims H.W., Rühl E., Illenberger E., Baumgärtel H. // Can. J. Phys. 1994. Vol. 72. P. 1060–1069.