

02.4

Аномальное сечение диссоциативного захвата при взаимодействии однозарядных ионов с молекулами оснований нуклеиновых кислот

© А.А. Басалаев, В.В. Кузьмичев, М.Н. Панов, О.В. Смирнов

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

E-mail: a.basalaev@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 28 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 20 июня 2022 г.

Принято к публикации 14 июля 2022 г.

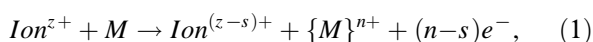
Исследован процесс захвата одного электрона у молекул аденина ионами H^+ , $^3He^+$, N^+ , O^+ и Ne^+ с энергией 6.3 keV. Обнаружено, что при захвате одного электрона ионами He^+ и Ne^+ доминирующим является процесс диссоциативного захвата, что кардинально отличается от процессов захвата однозарядными ионами атомов с меньшей величиной потенциала ионизации и многозарядными ионами, а также и от процесса ионизации электронным ударом. Этому эффекту дано качественное объяснение в рамках квазимолекулярной модели.

Ключевые слова: диссоциативный захват, основания нуклеиновых кислот, фрагментация, модель Ландау–Зинера.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.17.53280.19238

Азотистые основания аденин, гуанин, цитозин, тимин и урацил входят в состав ДНК и РНК, являясь буквами генетического кода. Их биологическая значимость инициировала большое число работ, посвященных исследованию радиационных повреждений этих молекул заряженными частицами [1–7]. Было показано, что в масс-спектрах, наблюдаемых при ионизации молекул оснований нуклеиновых кислот электронами, основным по интенсивности является пик недиссоциированной молекулы [1–4].

При взаимодействии этих молекул с ионами картина неоднозначна, так как их ионизация происходит в результате целого ряда элементарных процессов



величины сечений которых сильно зависят от скорости налетающих ионов. В (1) Ion^{z+} — снаряд с зарядом z ; M — молекула мишени, $\{M\}^{n+}$ — промежуточный молекулярный ион с зарядом n ; s — число захваченных снарядом электронов; $(n-s)$ — количество свободных электронов, образовавшихся в результате столкновения.

В работе [8] исследовались процессы взаимодействия протонов с энергией 80 keV (скорость $V_p = 1.8$ a.u.) с молекулами оснований нуклеиновых кислот: аденином, цитозином и тиминном. Было показано, что процесс ионизации ($s = 0$ в реакции (1)) и процесс захвата одного электрона ($s = 1$) производят одни и те же группы молекулярных ионов, хотя и с разной относительной интенсивностью. Авторы работы [8] отмечают, что „наблюдаемые масс-спектры в целом согласуются с предыдущими измерениями, особенно для ионизации однозарядными ионами и при ионизации электронным ударом“. Следует отметить, что в процессе измерений как в работе [8], так и в рассматриваемых в ней

публикациях были получены спектры, суммирующие все возможные процессы с различным числом образующихся свободных электронов ($(n-s)$ в реакции (1)).

Хорошо известно, что процесс захвата одного электрона ($s = 1$, $n = 1$ в реакции (1)) при медленных ион-атомных и ион-молекулярных столкновениях (скорость налетающего иона меньше скорости захватываемого электрона) является основным по величине сечения; в частности, его сечение много больше сечения процесса ионизации ($s = 0$). Как было показано в работе [9], при взаимодействии многозарядного иона Ar^{6+} с энергией 36 keV ($V_p = 0.19$ a.u.) с молекулами аденина (Ade) и урацила (Ura) наиболее интенсивные пики в масс-спектре — это пики недиссоциированных ионов Ade^+ и Ura^+ , которые по своей интенсивности хорошо согласуются с результатами, полученными при электронном ударе.

В работе [10] изучалось взаимодействие ионов C^{z+} ($z = 1-6$, $V_p = 0.1-0.7$ a.u.) с молекулами урацила и была обнаружена определяющая роль процессов фрагментации при взаимодействии с ионами C^{2+} . Поскольку авторы работы [10] измеряли времяпролетные спектры ионов-фрагментов, образующихся при всех возможных элементарных процессах, возникло предположение, что наблюдаемый эффект обусловлен процессом захвата двух электронов ($s = 2$). Нами [11] были проведены измерения масс-спектров ионов фрагментов, образующихся в процессе захвата одного электрона ($s = 1$, $n = 1$) при взаимодействии ионов C^{2+} ($V_p = 0.15-0.32$ a.u.) с молекулами урацила. Было показано, что предположение неверно и основным все же является процесс одноэлектронного захвата, который при захвате одного электрона ионами C^{2+} приводит к образованию ионов урацила в возбужденных состояниях из-за захвата валентных

Относительные сечения образования фрагментов однозарядного иона аденина (в процентах от полного сечения захвата одного электрона ($s = 1, n = 1$ в реакции (1)))

Ион-фрагмент	m , a.m.u.	При электронном ударе (среднее [1] и [2]), %	H ⁺ , %	N ⁺ , %	O ⁺ , %	He ⁺ , %	Ne ⁺ , %
H ⁺	1		0.1	0.3	0.1	0.6	0.2
HCN ⁺	27	0.9	1.9	4.3	1.7	6.1	1.9
CH ₂ N ⁺	28	8.6	10.8	15.4	11.7	29.4	30.2
CH ₃ N ⁺	29	1.9	2.3	4.1	3.0	4.3	4.9
C ₂ N ⁺	38	1.0	1.1	2.2	1.3	4.3	1.7
C ₂ HN ⁺	39	1.0	1.1	2.0	1.2	4.3	3.1
CN ₂ ⁺ , C ₂ H ₂ N ⁺	40	0.7	0.9	1.3	1.4	3.0	3.7
CH ₃ N ₂ ⁺	43	2.1	1.6	1.4	2.4	2.2	4.5
C ₂ HN ₂ ⁺	53	3.2	3.8	5.8	3.2	12.8	11.6
C ₂ H ₂ N ₂ ⁺	54	5.3	4.9	5.6	6.3	6.8	9.6
C ₂ H ₃ N ₂ ⁺	55	1.0	1.3	1.6	1.9	1.8	3.8
C ₂ H ₄ N ₂ ⁺	56	0.8	0.5	0.4	0.5	0.6	0.7
C ₃ HN ₂ ⁺	65	0.8	0.8	1.1	1.3	2.5	4.5
C ₃ H ₂ N ₂ ⁺ , C ₂ N ₃ ⁺	66	2.9	2.8	2.7	3.9	2.7	4.9
C ₃ H ₃ N ₂ ⁺ , C ₂ HN ₃ ⁺	67	0.9	1.1	1.5	1.8	1.3	3.4
Ade ²⁺	67.5		1.0	0.3	0.2	2.0	1.8
C ₂ H ₄ N ₃ ⁺	70	1.6	1.5	1.9	2.8	0.5	0.3
C ₃ H ₂ N ₃ ⁺	80	1.5	1.4	1.0	1.3	2.6	4.6
C ₃ H ₃ N ₃ ⁺	81	4.7	3.0	2.9	4.6	1.2	2.1
C ₄ H ₄ N ₄ ⁺	108	12.6	10.3	8.3	15.6	0.8	0.5
C ₄ H ₅ N ₄ ⁺	109	0.8	3.1	3.1	4.9	0.4	0.2
C ₅ H ₄ N ₅ ⁺	134	1.2	3.4	5.0	3.3	0.7	0.4
Ade ⁺	135 + 136	46.3	41.0	27.7	25.7	8.9	1.5

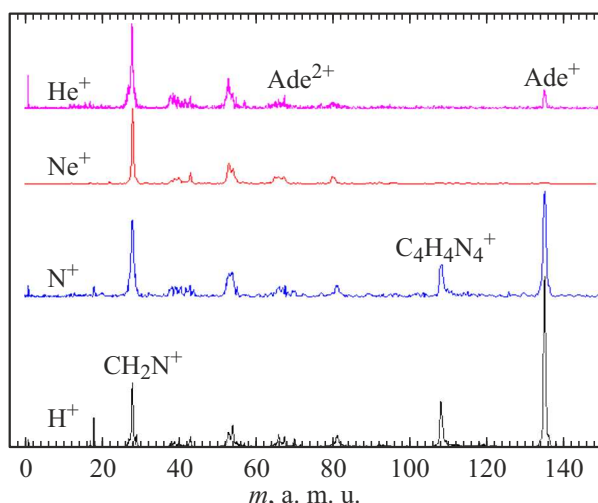


Рис. 1. Масс-спектры ионов-фрагментов, образующихся в процессе захвата одного электрона ионами H⁺, ³He⁺, N⁺ и Ne⁺ с энергией 6.3 keV. Спектр фрагментов, образующихся при захвате электрона ионами O⁺, незначительно отличается от спектра для N⁺.

электронов, находящихся на внутренних молекулярных орбиталях. Этот вывод следовал из анализа одноэлектронных термов образующейся при столкновении квази-молекулярной системы.

В нашей работе [12] было выдвинуто предположение, что процесс захвата одного электрона однозарядными ионами He⁺ и Ne⁺ должен приводить к фрагментации большинства образующихся в этом процессе однозарядных молекулярных ионов. Цель настоящей работы состояла в проверке этого предположения для молекулы аденина (C₅H₅N₅). В эксперименте была использована методика, основанная на „многостоповом“ времяпролетном анализе масс образующихся фрагментов, подробно описанная в [9,11,12].

Полученные результаты для процесса захвата одного электрона ($s = 1, n = 1$) у молекул аденина ионами H⁺, ³He⁺, N⁺, O⁺ и Ne⁺ с энергией 6.3 keV приведены на рис. 1 и в таблице. Идентификация ионов-фрагментов была основана на подробном анализе возможных каналов фрагментации однозарядных ионов аденина, выполненном в работах [4,9]. Как видно из приведенных данных, наблюдается сильная зависимость сечения образования иона Ade⁺ от вида снаряда. При захвате одного электрона протоном или многозарядным ионом Ar⁶⁺ [9]

относительная интенсивность иона Ade^+ близка к данным, полученным при электронном ударе. При захвате одного электрона ионами N^+ , O^+ сечение образования иона Ade^+ несколько ниже, но этот процесс все равно является доминирующим. При захвате одного электрона ионами He^+ и Ne^+ доминирующим оказывается процесс образования фрагмента CH_2N^+ с массой $m = 28$ а.м.у., сечение которого сильно превышает сечение образования иона Ade^+ . Таким образом, захват одного электрона ионами He^+ и Ne^+ в основном сопровождается образованием легких фрагментов, что происходит из-за высокой вероятности образования промежуточного молекулярного иона Ade^{*+} в возбужденном состоянии. Наблюдение в масс-спектрах иона Ade^{2+} , очевидно, обусловлено тем, что эмиссия электрона эффективно снимает возбуждение.

Качественная картина процесса захвата одного электрона может быть основана на рассмотрении одноэлектронных термов квазимолекулы, образующейся в процессе столкновения при расстояниях сближения иона с молекулой, превышающих размеры молекулы. В рамках модели предполагается участие в процессе только одного электрона, который исходно может быть локализован на одной из валентных молекулярных орбиталей молекулы аденина. Расчеты энергий связи для этих электронов выполнены в ряде работ [13,14] (см. также ссылки в них), результаты которых хорошо согласуются между собой. Возможные входные термы одноэлектронной системы $\{At\text{Ade}(\text{MO}\#k)\}^+$ ($At = \text{H}, \text{He}, \text{N}, \text{O}, \text{Ne}$) описываются выражением

$$U_k = E_b(\text{MO}\#k) - \frac{\mu}{R^2} - \frac{\alpha}{2R^4} \quad (2)$$

(где $E_b(\text{MO}\#k)$ — энергия электрона, локализованного на молекулярной орбитали $\text{MO}\#k$; μ — дипольный момент молекулы (для аденина $\mu = 4.55 \text{ D} = 1.79 \text{ а.у.}$ [15]), α — изотропная составляющая поляризуемости (для аденина $\alpha = 95 \text{ а.у.}$ [15]), R — расстояние сближения иона и молекулы) и показаны на рис. 2 штриховыми линиями.

Выходные термы одноэлектронной системы, также приведенные на рис. 2, определяются электронными состояниями атомов [16], образующимися при захвате электрона, и описываются выражением

$$U_{At} = E_b(At(nl^{2s+1}L)), \quad (3)$$

где $E_b(At(nl^{2s+1}L))$ — энергия захваченного электрона nl в атоме в состоянии $2s+1L$.

Для всех исследованных систем существуют экзотермические каналы процесса захвата одного электрона. Для H^+ это образование атома водорода в основном состоянии $\text{H}(1s^2S)$. Для N^+ и O^+ возможны три конечных состояния атомов при захвате электрона в состояние $2p$, а именно $\text{N}(2s^22p^3 \ ^4S, \ ^2D, \ ^2P)$ и $\text{O}(2s^22p^4 \ ^3P, \ ^1D, \ ^1S)$. Для He^+ это захват электрона в основное состояние атома $\text{He}(1s^2 \ ^1S)$. И наконец, для Ne^+ это также

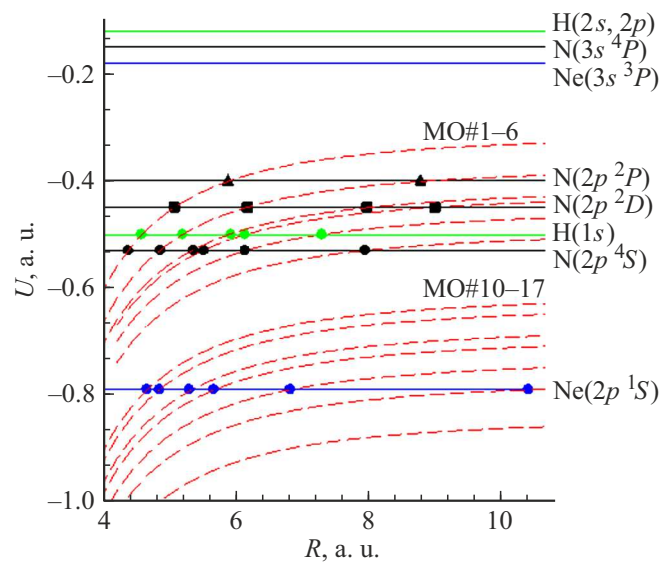


Рис. 2. Одноэлектронные диабатические термы квазимолекулы $\{At\text{Ade}(\text{MO}\#k)\}^+$. Входной терм (штриховые линии) описывается выражением (2). $\text{MO}\#k$ — молекулярные орбитали аденина, на которых может быть локализован активный электрон, захватываемый налетающим ионом. Выходные термы описываются выражением (3). Приведены возможные конечные состояния $At(nl^{2s+1}L)$ для атомов H , N и Ne , образующиеся после захвата электрона соответствующими однозарядными ионами [16]. Символами указаны пересечения выходных и ряда вероятных входных термов, в которых осуществляются переходы Ландау–Зинера [17].

процесс с образованием атома в основном состоянии $\text{Ne}(2s^22p^6 \ ^1S)$. Все процессы, ведущие к образованию атомов в возбужденных состояниях, эндотермические (рис. 2). Не приведенные на рис. 2 данные для He близки к данным для Ne , а для O — к данным для N . Наличие у молекулы аденина электрического дипольного момента и значительной поляризуемости приводит к пересечению входных и выходных диабатических термов рассматриваемых квазимолекулярных систем. В области этих пересечений осуществляются переходы Ландау–Зинера [17]. Образование вакансий на любой из молекулярных орбиталей $\text{MO}\#1-4$ приводит к образованию ионов Ade^+ в состояниях с энергией возбуждения $0-3.1 \text{ eV}$ [13,14]. Из измеренных в работах [3,4] величин энергий появления фрагментов следует, что таких энергий возбуждения недостаточно для осуществления большинства каналов процесса фрагментации иона Ade^+ . Это объясняет большое сечение образования недиссоциированного молекулярного иона Ade^+ при захвате одного электрона ионами H^+ , N^+ и O^+ и, очевидно, другими ионами атомов с близкими потенциалами ионизации. С другой стороны, образование вакансий на орбиталях $\text{MO}\#10-17$ приводит к образованию ионов Ade^+ в состояниях с энергией возбуждения $8.2-14.7 \text{ eV}$ [13,14], что делает возможным осуществле-

ние любого из наблюдаемых каналов фрагментации при захвате одного электрона ионами He^+ и Ne^+ .

Таким образом, сечение процесса диссоциативного захвата сильно зависит от потенциала ионизации атомов, образующихся в этом процессе. Для молекулярных мишеней, имеющих высокую поляризуемость, значительную роль в процессе захвата играет механизм Ландау–Зинера.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания (тема № 0040-2019-0023).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *NIST Standard Reference Database* [Электронный ресурс]. <http://www.webbook.nist.gov>
- [2] *Spectral Database for Organic Compounds SDBS* [Электронный ресурс]. <https://sdb.sdb.aist.go.jp>
- [3] M.M. Dawley, K. Tanze, W.A. Cantrell, P. Plattner, N.R. Brinkmann, P. Scheier, S. Denifl, S. Ptasíńska, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 25039 (2014). DOI: 10.1039/C4CP03452J
- [4] P.J.M. van der Burgt, S. Finnegan, S. Eden, *Eur. Phys. J. D*, **69**, 173 (2015). DOI: 10.1140/epjd/e2015-60200-y
- [5] M.A. Rahman, E. Krishnakumar, *J. Chem. Phys.*, **144**, 161102 (2016). DOI: 10.1063/1.4948412
- [6] J.A. Trocchi, J. Dech, W. Kedzierski, J.W. McConkey, *J. Phys. B*, **52**, 055204 (2019). DOI: 10.1088/1361-6455/ab0222
- [7] M.I. Shafranyosh, M. Zapotokova, M.I. Sukhoviya, V.I. Petrukyak, I.I. Shafranyosh, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, **58**, 82 (2022). DOI: 10.3103/S1068375522010100
- [8] J. Tabet, S. Eden, S. Feil, H. Abdoul-Carime, B. Farizon, M. Farizon, S. Ouaskit, T.D. Márk, *Int. J. Mass Spectr.*, **292**, 53 (2010). DOI: 10.1016/j.ijms.2010.03.002
- [9] В.В. Афросимов, А.А. Басалаев, Ю.Г. Морозов, М.Н. Панов, О.В. Смирнов, Э.А. Тропп, *ЖТФ*, **82** (5), 16 (2012). [V.V. Afrosimov, A.A. Basalae, Yu.G. Morozov, M.N. Panov, O.V. Smirnov, E.A. Tropp, *Tech. Phys.*, **57** (5), 594 (2012). DOI: 10.1134/S1063784212050027].
- [10] J. de Vries, R. Hoekstra, R. Morgenstern, T. Schlathölter, *J. Phys. B*, **35**, 4373 (2002). DOI: 10.1088/0953-4075/35/21/304
- [11] V.V. Afrosimov, A.A. Basalae, O.S. Vasyutinskii, M.N. Panov, O.V. Smirnov, *Eur. Phys. J. D*, **69**, 3 (2015). DOI: 10.1140/epjd/e2014-50435-5
- [12] А.А. Басалаев, В.В. Кузьмичев, М.Н. Панов, О.В. Смирнов, *ЖТФ*, **89** (8), 1164 (2019). DOI: 10.21883/JTF.2019.08.47886.53-18 [A.A. Basalae, V.V. Kuz'michev, M.N. Panov, O.V. Smirnov, *Tech. Phys.*, **64** (8), 1096 (2019). DOI: 10.1134/S1063784219080024].
- [13] C. Champion, H. Lekadir, M.E. Galassi, O. Fojón, R.D. Rivarola, J. Hanssen, *Phys. Med. Biol.*, **55**, 6053 (2010). DOI: 10.1088/0031-9155/55/20/002
- [14] H. Lekadir, I. Abbas, C. Champion, O. Fojón, R.D. Rivarola, J. Hanssen, *Phys. Rev. A*, **79**, 062710 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevA.79.062710
- [15] J. Franz, F.A. Gianturco, *Eur. Phys. J. D*, **68**, 279 (2014). DOI: 10.1140/epjd/e2014-50072-0
- [16] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader, and NIST ASD Team, *NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.9)* (2021). DOI: 10.18434/T4W30F
- [17] R.K. Janev, L.P. Presnyakov, *Phys. Rep.*, **70**, 1 (1981). DOI: 10.1016/0370-1573(81)90161-7