УДК 539.184; 621.315.592
№ Держреєстрації: 0120U104116
Інв. №

Національна академія наук України
Інститут електронної фізики (ІЕФ НАН України)
вул. Університетська, 21, м. Ужгород, 88017
тел./факс: (0312)643650, www.iep.org.ua, nanu.iep@gmail.com

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Директор Інституту електронної фізики
НАН України, доктор фіз.-мат. наук,
член-кореспондент НАН України

_____ Г.М. Гомонай
07.12.2021 р.

ЗВІТ
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

за Договорами про виконання наукового дослідження і розробки за рахунок грантової підтримки
від 04.11.2020 р. № 160/01.2020 та від 30.04.2021 № 65/01/0009

ВПЛИВ ІОНІЗУЮЧОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НА СТРУКТУРУ МОЛЕКУЛ АМІНОКИСЛОТ

за грантової підтримки Національного фонду досліджень України
у рамках конкурсу "Наука для безпеки людини та суспільства"
(Заключний)

Науковий керівник НДР
доктор фіз.-мат. наук,
старший науковий співробітник _____ О.В. Снігурський

2021

Рукопис завершено 06 грудня 2021 року.

Результати роботи розглянуто та затверджено вченою радою
ІЕФ НАН України, протокол від 07 грудня 2021 року, № 11.

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР:

зав. відділу,
доктор фіз.-мат. наук, с.н.с _____ О.В. Снігурський
(реферат, передмова, розділи 1, 2, висновки)
06.12.2021

Виконавці:

старший науковий співробітник,
доктор фіз.-мат. наук, с.н.с. _____ Є.Ю. Ремета
(розділ 1, висновки)
06.12.2021

старший науковий співробітник,
кандидат фіз.-мат. наук, с.н.с. _____ В.С. Вукстич
(розділи 1, 2, висновки)
06.12.2021

вчений секретар, кандидат хім. наук _____ Л.Г. Романова
(розділи 1, 2, висновки)
06.12.2021

Підписи осіб, зазначених на цьому аркуші, засвідчую:

Вчений секретар ІЕФ НАН України,
кандидат хімічних наук Л.Г. Романова

6 грудня 2021 р.

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 122 с., містить 2 розділи, 43 рис., 6 табл., 65 джерел.

Об’єкти дослідження – фізичні явища, ініційовані взаємодією електронів широкого спектру енергій з біологічними молекулами.

Предмет дослідження – молекули амінокислот треоніну та тирозину.

Мета роботи – вивчення процесів руйнування молекул амінокислот треоніну та тирозину під дією іонізуючого випромінювання широкого спектру енергій, утворення їх фрагментів, відшукання геометричних і енергетичних параметрів вказаного процесу, встановлення механізмів розпаду молекул та оцінка ймовірностей розриву внутрішньо-молекулярних зв'язків з утворенням нових атомно-молекулярних сполук.

Методи дослідження та експериментальна апаратура – комплексні експериментальні і теоретичні дослідження однократної та дисоціативної іонізації молекул амінокислот треоніну та тирозину, ретельна однозначну ідентифікація продуктів розпаду вказаних молекул під дією електронів широкого спектру енергій, знаходження відношення їх маси до заряду та встановлення їх хімічного складу. Експериментальні дослідження виконані з використанням техніки пучків моноенергетичних електронів та молекул з залученням сучасної методики мас-спектрометрії високого розділення.

Результати досліджень і новизна:

– Вперше досліджено мас-спектри молекул амінокислот треоніну та тирозину, що утворюються при іонізації молекули тирозину електронним ударом при трьох дозах опромінення (0, 5 та 20 кГр). Ідентифіковано більшість спостережуваних піків, визначено їх хімічні склади.

– Експериментально виміряно та теоретично розраховано енергії появи основних іонних фрагментів вказаних молекул амінокислот.

– Вперше з застосуванням ряду теоретичних наближень та підходів розраховано перерізи пружного розсіяння електронів, іонізації електронним ударом, в’язкості та передачі імпульсу для молекул амінокислот треоніну та тирозину.

– Вперше встановлено основні механізми фрагментації молекул треоніну та тирозину при різних дозах опромінення.

Ключові слова: АМІНОКИСЛОТА, СПЕКТР, ІОН, ЕЛЕКТРОН, КОН-ФОРМЕР, ПЕРЕРІЗ, ФРАГМЕНТАЦІЯ.

ABSTRACT

SRW report: 122 pages, there are 2 chapters, 43 figures, 6 tables, 65 sources.

The **objects of research** are physical phenomena initiated by the interaction of electrons of a wide energy range of with biologically relevant molecules.

The **subjects of research** are the amino acid molecules threonine and tyrosine.

The aim of the work is to study the processes of threonine and tyrosine amino acid molecules destruction under the action of a wide energy range ionizing radiation, their fragments formation, finding geometric and energy parameters of this process, establishing mechanisms of inter-molecular bond decay with new atomic and molecular compounds formation.

Research methods and experimental equipment – complex experimental and theoretical studies of single and dissociative ionization of threonine and tyrosine amino acid molecules, careful unambiguous identification of these molecules decay products enhanced by a wide energy range electrons, finding the ratio of their mass to charge and establishing their chemical composition. Experimental studies were performed using the technique of beams of monoenergetic electrons and molecules with the involvement of modern methods of high-resolution mass spectrometry.

Research results and novelty:

– For the first time, the mass spectra of threonine and tyrosine amino acid molecules formed during the ionization of a tyrosine molecule by electron impact at three radiation doses (0, 5 and 20 kGy) hav st been investigated. Most of the observed peaks have been identified, their chemical compositions have been determined.

– The appearance energies of the main ionic fragments of these amino acid molecules have been experimentally measured and theoretically calculated.

– For the first time, using a number of theoretical approximations and approaches, the cross sections of elastic electron scattering, electron impact ionization, viscosity, and momentum transfer have been calculated for the threonine and tyrosine amino acid molecules.

– For the first time the main mechanisms of fragmentation of threonine and tyrosine molecules at different radiation doses have been established.

Key words: AMINO ACID, SPECTRUM, ION, ELECTRON, CONFORMER, CROSS SECTION, FRAGMENTATION.

ЗМІСТ

РЕФЕРАТ …… 3
ABSTRACT ……. 4
ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАК …… 6
ПЕРЕДМОВА……...…… 7
1 МЕТОДИКА ТЕОРЕТИЧНИХ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ВЗАЄМОДІЇ ІОНІЗУЮЧОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ З МОЛЕКУЛАМИ АМІНОКИСЛОТ …….. 15
1.1 Методика теоретичних досліджень …… 15
1.1.1 Модель незалежних атомів для розрахунку характеристик потенціального розсіювання електрона молекулою. Амплітуди та перерізи розсіювання електрона молекулою …. 16
1.1.2 Амплітуди та перерізи розсіювання електрона атомом ……... 19
1.2 Методика експериментальних досліджень …… 20
2 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ ……. 24
2.1 Молекула треоніну…… 24
2.1.1 Мас-спектри молекули треоніну при різних дозах її опромінення ……. 25
2.1.2 Енергетичні залежності виходу фрагментів молекули треоніну …….. 30
2.1.3 Результати теоретичних розрахунків характеристик взаємодії електронів з молекулою треоніну ……. 36
2.1.4 Модельний опис процесу іонізації молекули треоніну електронами …… 46
2.1.5 Теоретичне дослідження структури молекули треоніну та її взаємодії з електроном при іонізації та пружному розсіюванні 48
2.2 Молекула тирозину …….. 64
2.2.1 Мас-спектри молекули треоніну при різних дозах опромінення 65
2.2.2 Енергетичні залежності виходу фрагментів молекули тирозину …….. 71
2.2.3 Теоретичні дослідження характеристик взаємодії електрона з молекулою тирозину у процесах іонізації та пружного розсіювання ……. 79
ВИСНОВКИ …… 110
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ ……. 112
ПЕРЕЛІК НАУКОВИХ ПРАЦЬ, ВИДАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДОСЛІДЖЕННЯ У 2020–2021 рр. …… 120

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАК

а.о.	атомна одиниця
а.о.м.	атомна одиниця маси
ДІ	дисоціативна іонізація
ДП	диференціальний переріз
ІП	інтегральний переріз
МНА	модель незалежних атомів
ОП	оптичний потенціал
ТФГ	теорія функціоналу густини
ХФ	метод Хартрі-Фока
AR	правило додавання
BEB	модель Бете парних зіткнень
BED	дипольна модель парних зіткнень
Gryz	метод Гризінського
HOMO	вища зайнята орбіталь
LUMO	нижча незайнята орбіталь
MO	молекулярна орбіталь
SARS-CoV-2	штам коронавірусу
Thr	треонін
Tyr	тирозин

ПЕРЕДМОВА

Білки, найпоширеніші органічні молекули живих організмів, відіграють важливу роль у будові та функціонуванні живих клітин. Ці сполуки визначають структуру і форму клітини, забезпечують розпізнавання і зв'язування молекул, каталіз і регуляцію хімічних реакцій, які мають місце в клітинах організму. Функція білка визначається його просторовою структурою, яка, в свою чергу, залежить від послідовності структурних елементів білків – амінокислот – в молекулі білку, закодованої в гені ДНК. Білки побудовані в основному 20 протеїногенними амінокислотами, серед яких розрізняють "незамінні", які не виробляються власне організмом і мають надходити зі споживаною їжею, та "замінні", що продукуються живим організмом. Усі вони є α-амінокислотами і відрізняються будовою бічних груп (радикалів). Останні відіграють ключову роль при формуванні просторової структури білків і роботі активних центрів ферментів. Усе розмаїття особливостей структури та функцій білкових молекул пов'язане з хімічною природою та фізико-хімічними властивостями радикалів амінокислот. Завдяки ним білки наділені рядом унікальних функцій, не властивих іншим біополімерам.

Крім того, що амінокислоти є мономернимми одиницями у синтезі первинних ланцюжків молекул білків, вони беруть участь в обміні речовин у живому організмі. Деякі з амінокислот беруть участь у процесах біосинтезу глікогену в печінці. Слід зазначити ще одну, не менш важливу, їх властивість, що полягає в підтримці біосинтезу ряду гормонів, дефіцит яких погрожує серйозними наслідками, зумовленими неправильною роботою багатьох органів.

Амінокислоти універсальні для всіх різноманітних білків, які синтезуються в живих організмах, і не мають видової специфічності. Тому інформація, отримана при вивченні взаємодії індивідуальних амінокислот з зовнішніми факторами, є також універсальною і сприяє розумінню процесів, які відбуваються на більш високому структурному рівні – у молекулах

білків. Порушення амінокислотного балансу організму призводить до змін у процесах біосинтезу білка, біологічно активних сполук, і, як наслідок – до розвитку патологічних станів і деструктивних процесів.

Знання будови та хімічних властивостей амінокислот необхідні для розуміння їх реакційної здатності, перетворень, біологічної активності в організмі людини в нормі та патології, застосування в клінічній практиці для діагностики і лікування.

В останні два роки інтерес до амінокислот, як складових білків, значно посилився через надзвичайну загрозу для людства, спричиненою пандемією нового коронавірусу SARS-C0V-2, що викликає вкрай важке захворювання, яке отримало назву COVID-19. Спалах SARS-CoV-2 стимулював дослідження коронавірусів. Частинки коронавірусу містять чотири основні структурні білки, один з яких виконує два основні завдання, що провокують зараження, тобто він опосередковує приєднання вірусу до рецепторів клітини тіла та сприяє потраплянню вірусу в клітину ураженого організму, сприяючи синтезу мембран вірусу і клітини. У світлі цього, руйнування вказаних патогенних білків тим чи іншим способом дасть можливість розробити методики подолання цієї загрози. Крім того, однією з визначальних особливостей COVID-19 є надмірна імунна відповідь зараженого організму, яка може виникнути у важких випадках. Цей сплеск імунної реакції, який називають штормом цитокінів, пошкоджує легені і може бути смертельним. Ідея боротьби з таким загрозливим явищем пов'язана з пошуком спеціалізованих білків, подібних за структурою до антитіл, які можуть всмоктувати надлишки цитокінів, сприяючи їх клінічному застосуванню для боротьби з подібними вірусами.

Одним з можливих способів знешкодження патогенних білків є їх опромінення іонізуючим випромінюванням. Процеси збудження та іонізації біомолекул одним з типів такого випромінювання – електронним ударом – в останні роки інтенсивно вивчаються у ряді провідних наукових центрів України та усього світу. На сьогодні накопичено значну кількість нових даних про перебіг та характеристики фізичних явищ, що мають місце при

непружному розсіюванні електронів на складних молекулярних сполуках. Взаємодія електронів з електронними оболонками молекул-мішеней призводить до утворення принципово нових структур, які характеризуються наявністю збуджених та розлітних станів вихідних молекул. Розпад таких станів молекул супроводжується формуванням нових молекулярних утворень і несе у собі важливу інформацію про перебіг процесів біохімічного характеру в клітині під дією іонізуючого випромінювання.

Відомо, що взаємодія високоенергетичного (>10 МеВ) іонізуючого випромінювання з живими організмами має своїм наслідком ряд критичних ефектів, що відбуваються на генетичному рівні. Деградація живих клітин пов'язана з прямою дією іонізуючого випромінювання високої енергії, з незворотними змінами при утворенні хімічно-активних радикалів у великій кількості, а також з виникненням канцерогенних змін у живих тканинах. У той же час подібні зміни викликаються і вторинними, низькоенергетичними, електронами, здатність яких до руйнування або зміни конфігурації амінокислот призводить до фатальних розривів молекулярних зв'язків у поліпептидних ланцюгах білків. Очевидно, що ймовірність розпаду, зумовлена радикалами або зарядами, визначається амінокислотами, з яких утворені білкові ланцюжки. Отже, дані про розпад амінокислот є актуальними для визначення поведінки білків та пептидів в умовах експозиції до опромінення електронами різних енергій.

Зміна конфігурації молекул амінокислот, які знаходяться в цитоплазмі клітини, внаслідок дії опромінення призводить до ускладнення або унеможливлення утворення первинного поліпептидного ланцюжка білків, що має своїм наслідком збій у процесі його біосинтезу. Саме тому взаємодія електронів широкого енергетичного спектру зі складними молекулами, в тому числі з молекулами амінокислот, викликає значний інтерес з точки зору відстеження перетворень у живих клітинах під дією іонізуючого випромінювання.

Амінокислоти є основними структурними одиницями білків – високомолекулярних сполук, що мають строго упорядковану просторову

конфігурацію і наділені в живих організмах специфічною біологічною роллю. У перерахунку на суху вагу білки складають 44% біомаси тіла і беруть участь у пластичному й енергетичному обміні, виконують рецепторно-сигнальну та ензиматичну функції. Білковий обмін відрізняється від метаболізму інших речовин стабільністю, безперервністю, специфічними шляхами перетворення кожної амінокислоти, повноцінністю білка, яка визначається за наявності у складі молекули протеїну незамінних амінокислот. Незамінні амінокислоти не синтезуються в організмі, їх необхідно приймати з їжею і вони носять назву незамінних. Інші амінокислоти синтезуються в організмі, і немає необхідності приймати їх під час харчування, отже, такий тип амінокислот називають замінними.

Ряд амінокислот синтезуються в організмі, але їх вироблення є недостатнім, тому вони класифікуються як напівнезамінні. Більшість білкових структур побудовано з неповторних комбінацій тільки 20 амінокислот. Для кожного живого організму характерна сувора специфічність його білків. Захист від чужорідних білків забезпечує його індивідуальність. Амінокислоти, що є найменшими структурними одиницями білків, універсальні і не мають видової специфічності. Тому інформація, отримана при вивченні взаємодії індивідуальних амінокислот з зовнішніми факторами, є також універсальною і сприяє розумінню процесів, які відбуваються на більш високому структурному рівні – у молекулах білків. Порушення амінокислотного балансу організму призводить до змін у процесах біосинтезу білка, біологічно активних сполук, і, як наслідок – до розвитку патологічних станів і деструктивних процесів.

Це зумовило необхідність постановки і здійснення систематичних експериментальних і теоретичних досліджень для аналізу перебігу реакцій взаємодії елементарних частинок зі складними молекулярними сполуками, у тому числі, з амінокислотами, зокрема, з молекулами треоніну (незамінної амінокислоти) та тирозину (замінної амінокислоти), які були обрані в якості об'єктів досліджень у рамках даного проєкту. Зазначимо, що треонін

підтримує належне функціонування систем людського організму – центральної нервової, серцево-судинної та імунної систем, бере участь у виробництві еластину, колагену та м’язових тканин, сприяє побудові кісток та зубної емалі, жировому обміну, слугуючи, таким чином, сильним імуностимулятором. У свою чергу, тирозин є важливим компонентом виробництва нейромедіаторів, включаючи епінефрин, норадреналін та дофамін. Він допомагає у функціонуванні органів, відповідальних за вироблення та регулювання гормонів, наднирників, щитовидної залози та гіпофізу. Порушення катаболізму тирозину уражають печінку і нирки, внаслідок чого виникають прояви рахітоподібних захворювань (остеопороз, остеомаляція). Непостійними ознаками є розумова відсталість та неврологічні зміни. Такий широкий спектр різноманітних синдромів виникає при розладі процесів метаболізму тільки однієї амінокислоти. Тому вкрай важливим є неушкодженість структури молекул амінокислот, які беруть участь у процесах біосинтезу.

Ціль роботи полягала у вивченні процесів руйнування молекул амінокислот під дією іонізуючого випромінювання, зокрема, утворення їх уламків-фрагментів, знаходження геометричних і енергетичних параметрів такого руйнівного процесу, встановлення механізмів та оцінка ймовірностей розриву внутрішньо-молекулярних зв'язків з формуванням нових атомно-молекулярних утворень.

У процесі виконання даного проєкту вперше було здійснено комплексні експериментальні (мас-спектрометричні) та теоретичні дослідження процесів прямої та дисоціативної іонізації (фрагментації) молекул амінокислот треоніну та тирозину. Здійснення проєкту мало своїм результатом ретельну ідентифікацію основних продуктів розпаду вказаних біологічних молекул під дією електронів як малих (до 100 еВ) так і великих (понад 10 МеВ) енергій, знаходження їх відношення маси до заряду та встановлення їх хімічного складу.

Нами вперше були експериментально отримані та ідентифіковані мас-спектри молекул треоніну та тирозину при різних дозах їх опромінення високоенергетичними електронами, виміряні на експерименті та теоретично розраховані енергетичні залежності перерізів прямої та дисоціативної іонізації вказаних молекул амінокислот в інтервалі енергій електронів від порогу процесу до 100 еВ. Були виміряні та розраховані енергії (пороги) іонізації материнських молекул та появи іонних фрагментів їх дисоціації, встановлені основні канали розвалу вказаних молекул з утворенням фрагментів різної зарядності.

Отримані у процесі виконання дослідницької роботи результати, їх аналіз, ототожнення та ідентифікація із залученням даних сучасних теоретичних методів та підходів дозволили створити якісно нову картину динаміки взаємодії електронів зі вказаними молекулами. Результати теоретичних розрахунків дозволили визначити абсолютні величини виміряних перерізів іонізації молекул електронами. Апроксимація енергетичних залежностей абсолютних величин перерізів іонізації за відомими формулами дозволила здійснити їх широке практичне використання для різноманітних сфер застосувань. Важливим також стало знаходження по цих перерізах швидкостей іонізації молекул електронами.

Дослідження за пропонованою у даному проєкті тематикою були зосереджені на застосуванні комплексного експериментального та теоретичного підходу до вивчення процесів прямої та дисоціативної іонізації молекул треоніну та тирозину повільними (енергією до 100 еВ) і високоенергетичними (11,5 МеВ) електронами та встановлення їх основних закономірностей. Експериментальні дослідження були проведені з використанням сучасної методики мас-спектрометрії високого розділення, розробленої в лабораторії мас-спектрометрії відділу електронних процесів і елементарних взаємодій Інституту електронної фізики НАН України.

Теоретичне дослідження геометричної та електронної структури молекул треоніну та тирозину, їх позитивних іонів та отриманих іонів-фрагментів здійснювалося з перших принципів з використанням програми GAUSSIAN. Нами були використані методи таких двох можливих підходів як теорії функціонала густини (ТФГ) і Хартрі-Фока (ХФ). Розрахунки енергетичних характеристик молекул, потенціалів іонізації, енергій спорідненості та дисоціації були проведені у двох наближеннях обох підходів ТФГ і ХФ.

Дослідження процесів, що мають місце при зіткненнях електронів різних енергій з молекулами, важливими з біологічної точки зору, стали в останні декілька десятиріч одним із основних напрямків сучасної фізичної, хімічної та біологічної науки. Вони дозволяють одержувати надзвичайно важливі дані щодо перебігу реакцій збудження, іонізації, дисоціативної іонізації досліджуваних молекул під дією електронів контрольованої енергії, у тому числі – енергій зв’язку, дисоціації, збудження та іонізації молекул-мішеней, потенціалів появи збуджених та іонізованих продуктів реакцій тощо. Вивчення вказаних процесів є надзвичайно важливим у сучасних галузях науки та техніки, оскільки це дозволяє отримувати вкрай важливу інформацію щодо дії іонізуючого випромінювання на живі об'єкти, яка, по суті, є вкрай згубною для клітин живих організмів.

Важливими у цьому плані є якісні та кількісні характеристики вказаних процесів – ефективні перерізи, як інтегральні, так і диференціальні, перерізи збудження, іонізації, в'язкості, передачі імпульсу. Вони дають змогу дослідникам формулювати обґрунтовані висновки щодо механізмів взаємодії електронів широкого діапазону енергій (від одиниць до десятків мільйонів електрон-вольт) з молекулами біологічного призначення, шляхів розпаду останніх, каналів виходу їх іонних фрагментів різної зарядності тощо.

Абсолютні величини перерізів та енергетичні характеристики вказаних процесів зіткнень належать до базових атомних (молекулярних) констант, входять до більшості наявних світових баз даних, даючи змогу широкому

науковому загалу предметно працювати над вирішенням фундаментальних та прикладних проблем у різних галузях сучасної науки.

У результаті виконання даної науково-дослідної роботи було проведено суттєву модернізацію матеріально-технічної бази, удосконалено методики експериментальних досліджень та теоретичних розрахунків. У поєднанні з сучасною експериментальною установкою на базі магнітного мас-аналізатора, автоматизованим комплексом вимірювальної апаратури, джерел пучків молекул та електронів, засобів обробки та інтерпретації одержаних результатів, відповідних методик експериментальних та теоретичних досліджень, розроблених та апробованих теоретичних методів та підходів до розрахунку перерізів елементарних взаємодій і кількісних їх характеристик, це дозволило успішно завершити програму досліджень за проєктом.

1 МЕТОДИКА ТЕОРЕТИЧНИХ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ВЗАЄМОДІЇ ІОНІЗУЮЧОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ З МОЛЕКУЛАМИ АМІНОКИСЛОТ

1.1 Методика теоретичних досліджень

Різноманітні процеси збудження-дезбудження, іонізації-рекомбінації, дисоціації-асоціації та випромінювання молекул зумовлені саме їх взаємодією з електронами. У випадку розсіювання останніх біологічно важливими об'єктами, зокрема, молекулами амінокислот, особливої важливості набувають такі характеристики як енергетичні пороги перебігу тих чи інших реакцій; енергії зв’язків у молекулах; енергії появи нейтральних і заряджених фрагментів при дисоціації молекул, перерізи збудження, іонізації та пружного розсіювання, ймовірності випромінювання ліній у широкому діапазоні довжин хвиль.

Процес потенціального розсіювання електрона молекулою описують такими характеристиками як диференціальні та інтегральні перерізи розсіювання. Важливим є вплив потенціальних складових взаємодії електрона з окремими атомами молекули. Ці складові визначають сумарну взаємодію первинного електрона з молекулярною мішенню.

Теоретичний опис потенціального розсіювання електрона молекулою, як багатоатомною системою, вкрай важливий з фундаментальної та прикладної точок зору. Як і у випадку розсіювання електрона на атомі, важливим є вивчення поведінки характеристик розсіювання у великому діапазоні енергій зіткнень від низьких ($\leq$100 еВ) до високих (понад 1 000 еВ).

Для опису потенціального розсіювання традиційно використовують модель незалежних атомів (МНА) [1]. Вона є відносно простою і достатньо поширеною і базується на використанні результатів розрахунку потенціалів взаємодії, фазових зсувів та амплітуд розсіювання на окремих атомах молекули. В рамках МНА молекулярну мішень розглядають як просту сукупність атомів (без симетрії), що розташовані на певних відстанях один

від одного. Ці відстані є єдиними величинами, які визначають та враховують молекулярну природу мішені при розгляді розсіювання.

Органічні молекули здебільшого складаються з атомів H, C, N та O. Біомолекули також можуть містити низку інших атомів, наприклад, атоми фосфору та сірки. Ми розглядатимемо взаємодію електронів з молекулами амінокислот треоніну та тирозину, а також їх складовими – атомами водню, вуглецю, азоту та кисню. Диференціальні та інтегральні перерізи, розраховуватимуться за програмою ELSEPA [2, 3], яка базується на розв'язках рівнянні Дірака та на методі оптичного потенціалу (ОП), у якому враховано статичну, обмінну та поляризаційну взаємодії (SEP-наближення) і з врахуванням ефектів поглинання (SEPA-наближення).

1.1.1 Модель незалежних атомів для розрахунку характеристик потенціального розсіювання електрона молекулою. Амплітуди та перерізи розсіювання електрона молекулою

Розсіювання електрона з імпульсом k на кут θ молекулою, яка містить N атомів та має певну орієнтацію у просторі, описується амплітудами – прямою F(θ,k) та з переворотом спіну (spin-flip) G(θ,k). Вони є сумами амплітуд розсіювання електрона атомами (індекс i) молекули (у моделі незалежних атомів):

$$F(\theta,k)=\sum_{i}^{N}\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}_i)\cdot f_i(\theta,k),\quad G(\theta,k)=\sum_{i}^{N}\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}_i)\cdot g_i(\theta,k).$$

Диференціальний переріз (ДП) розсіювання електрона на такій молекулі:

$$\frac{d\sigma_{orient}}{d\Omega}=|F(\theta,k)|^2+|G(\theta,k)|^2=\sum_{i,j}^{N}\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}_{ij})\cdot\left[f_i(\theta,k)\cdot f_j^{*}(\theta,k)+g_i(\theta,k)\cdot g_j^{*}(\theta,k)\right],$$

де $\vec{r}_{ij}=\vec{r}_i-\vec{r}_j$ міжатомні відстані.

Для вивчення поведінки пружних диференціальних (ДП) та інтегральних (ІП) перерізів (пружного розсіювання, передачі імпульсу, в'язкості) потенціального розсіювання електрона на молекулах нами застосовано МНА підхід з методом ОП [2, 3]. Диференціальний переріз

пружного розсіювання електрона на *N*-атомній молекулі в рамках МНА, усереднений за всіма напрямками випадкової орієнтації молекули, задається таким виразом (використано атомні одиниці – $h/2\pi = e = m_e = 1$):

$$\frac{d\sigma_{el}^{IAM}}{d\Omega} = \left\langle \left|F(\theta,k)\right|^2 + \left|G(\theta,k)\right|^2 \right\rangle = \sum_{m=1}^{N}\sum_{n=1}^{N}\left[f_m(\theta,k)\cdot f_n^*(\theta,k) + g_m(\theta,k)\cdot g_n^*(\theta,k)\right]\frac{\sin(s\cdot r_{nm})}{s\cdot r_{nm}}.$$

У наведених виразах величини θ, $f_m(\theta,k)$ та $g_m(\theta,k)$ являють собою кут розсіювання, прямі та спін-повертаючі амплітуди розсіювання на *m*-му атомі молекули, відповідно; $s = 2k\sin(\theta/2)$, $k = \sqrt{2E}$, де E – енергія електрона; r_{nm} – відстань між *n*-м та *m*-м атомами в молекулі.

Переріз $d\sigma_{e\ell}^{IAM}/d\Omega$ також можна представити у вигляді суми сумарного ДП розсіювання на кожному з атомів (це прямий доданок, який дає основний внесок) згідно з правилом сум (AR-підхід):

$$\sum_{m=1}^{N}\frac{d\sigma_{el,m}}{d\Omega} = \frac{d\sigma_{el}^{AR}}{d\Omega}$$

та інтерференційного (непрямого) доданку:

$$\frac{d\sigma_{el}^{IAM}}{d\Omega} = \frac{d\sigma_{el}^{AR}}{d\Omega} + \sum_{m,n\neq m}\left[f_m(\theta,k)\cdot f_n^*(\theta,k) + g_m(\theta,k)\cdot g_n^*(\theta,k)\right]\frac{\sin(s\cdot r_{nm})}{s\cdot r_{nm}}.$$

Наприклад, для випадку молекули амінокислоти треоніну ($C_4H_9NO_3$) ДП розсіювання електрона у AR-підході буде дорівнювати сумі ДП на її атомах C, H, N, O:

$$\frac{d\sigma_{e\ell}^{AR}}{d\Omega} = 4\frac{d\sigma_{e\ell,C}}{d\Omega} + 9\frac{d\sigma_{e\ell,H}}{d\Omega} + \frac{d\sigma_{e\ell,N}}{d\Omega} + 3\frac{d\sigma_{e\ell,O}}{d\Omega}.$$

При описі розсіювання електрона на молекулах у МНА підході поведінка та особливості ДП $d\sigma_{e\ell}^{IAM}/d\Omega$ будуть, в цілому, визначатися кутовими і енергетичними залежностями та їх особливостями – мінімумами та максимумами – ДП $d\sigma_{e\ell,m}/d\Omega$ розсіювання електрона на окремих атомах *m*. Вважаємо, що хороший опис розсіювання електрона на атомах молекули дозволить також добре описати його розсіювання на молекулі у МНА.

Як бачимо, при використанні підходу МНА у дослідженнях з розсіювання електрона на біомолекулах дуже суттєвим може бути вплив особливостей їх будови. Біомолекули, навіть такі відносно прості як амінокислоти, мають все ж складну будову – вони складаються зі структурних елементів, що містять певну кількість атомів. Адекватне врахування цих особливостей структури є важливою науковою задачею при дослідженнях біомолекул та їх взаємодії з частинками.

Інтегральний переріз пружного розсіювання $\sigma_{e\ell}^{\mathrm{Ad}}(\mathrm{E})$ можна визначити за оптичною теоремою [1, 4]. Для МНА ця теорема співпадає з підходом AR. Використовуючи $\sin(sr_{nm})/sr_{nm}\big|_{\theta\to 0}\to 1$ та $\sin(\mathrm{sr_{nm}})/\mathrm{sr_{nm}}\big|_{\mathrm{r_{nm}}\to 0}\to 1$, маємо:

$$\sigma_{e\ell}^{AR}(E)=\frac{4\pi}{k}\operatorname{Im}F(\theta=0,k)=\frac{4\pi}{k}\sum_{m=1}^{N}\operatorname{Im}[\,f_m(\theta=0,k)]=\sum_{m=1}^{N}\sigma_{e\ell,m}(E)\ .$$

У випадку треоніну ІП розсіювання електрона у AR підході буде дорівнювати таким сумі перерізів розсіювання на її атомах C, H, N, O

$$\sigma_{\mathrm{e}\ell}^{\mathrm{AR}}(\mathrm{E})=4\sigma_{\mathrm{e}\ell,\mathrm{C}}(\mathrm{E})+9\sigma_{\mathrm{e}\ell,\mathrm{H}}(\mathrm{E})+\sigma_{\mathrm{e}\ell,\mathrm{N}}(\mathrm{E})+3\sigma_{\mathrm{e}\ell,\mathrm{O}}(\mathrm{E})\ .$$

Зауважимо, що ІП передачі імпульсу $\sigma_{\mathrm{mom}}^{\mathrm{AR}}(\mathrm{E})$ та в'язкості $\sigma_{\mathrm{vis}}^{\mathrm{AR}}(\mathrm{E})$ у підході AR можна визначити за ДП $\mathrm{d}\sigma_{\mathrm{el}}^{\mathrm{AR}}/\mathrm{d}\Omega$ з використанням вагових функцій $(1-\cos\theta)$ та $\sin^2\theta$, відповідно.

Підхід МНА справедливий при умовах [2]: $k(r_{nm})_{\min}>>1$ – достатньо швидкий електрон та $(r_{nm})_{\min}>>(a)_{\max}$ – однократне розсіювання на атомах. Тут $(r_{nm})_{\min}$ мінімальна відстань між атомами та $(a)_{\max}$ максимальний радіус взаємодії частинки з кожним атомом. З нашого досвіду вивчення потенціального розсіювання електрона на молекулах зауважимо наступне. Виявляється, що у підході МНА краще описується кутова поведінка ДП (більша величина при малих кутах та структура типу мінімум-максимум), а у підході AR – величина та енергетична поведінка ІП розсіювання. Збільшення енергії електронів до декількох десятків еВ при зіткненні з молекулою

призводить до того, що опис у обох підходах стає схожим. У даній роботі, у якості перших розрахунків обох типів перерізів розсіювання електрона на біомолекулах треоніну і тирозину ми використаємо підхід AR без врахування інтерференційних доданків.

1.1.2 Амплітуди та перерізи розсіювання електрона атомом

Амплітуди розсіювання електрона на атомі можна знайти за дійсними $\delta_\ell^{\pm}(\mathrm{E}) = \varepsilon_\ell^{\pm}(\mathrm{E})$ (для дійсного ОП взаємодії, SEP-наближення) або за комплексними $\delta_\ell^{\pm}(\mathrm{E}) = \varepsilon_\ell^{\pm}(\mathrm{E}) + \mathrm{i}\mu_\ell^{\pm}(\mathrm{E})$ (для комплексного ОП з урахуванням ефектів поглинання, SEPA-наближення) парціальними фазовими зсувами [5, 6]. Амплітуди розсіювання через дійсні парціальні фазові зсуви мають вигляд:

$$\mathrm{f_m}(\theta,\mathrm{E}) = \frac{1}{2\mathrm{ik}}\sum_{\ell=0}^{\infty}\left\{(\ell+1)\left[\exp(2\mathrm{i}\varepsilon_\ell^{+})-1\right]+\ell\left[\exp(2\mathrm{i}\varepsilon_\ell^{-})-1\right]\right\}\mathrm{P}_\ell(\cos(\theta)) \ ,$$

$$\mathrm{g_m}(\theta,\mathrm{E}) = \frac{1}{2\mathrm{ik}}\sum_{\ell=1}^{\infty}\left[\exp(2\mathrm{i}\varepsilon_\ell^{-})-\exp(2\mathrm{i}\varepsilon_\ell^{+})\right]\mathrm{P}_\ell^{1}(\cos(\theta)) \ .$$

Амплітуди розсіювання через комплексні парціальні фазові зсуви мають такий вигляд:

$$\mathrm{f_m}(\theta,\mathrm{E}) = \frac{1}{2\mathrm{ik}}\sum_{\ell=0}^{\infty}\left\{(\ell+1)\left[\frac{\exp(2\mathrm{i}\varepsilon_\ell^{+})}{\exp(2\mu_\ell^{+})}-1\right]+\ell\left[\frac{\exp(2\mathrm{i}\varepsilon_\ell^{-})}{\exp(2\mu_\ell^{-})}-1\right]\right\}\mathrm{P}_\ell(\cos(\theta)) \ ,$$

$$\mathrm{g_m}(\theta,\mathrm{E}) = \frac{1}{2\mathrm{ik}}\sum_{\ell=1}^{\infty}\left[\frac{\exp(2\mathrm{i}\varepsilon_\ell^{-})}{\exp(2\mu_\ell^{-})}-\frac{\exp(2\mathrm{i}\varepsilon_\ell^{+})}{\exp(2\mu_\ell^{+})}\right]\mathrm{P}_\ell^{1}(\cos(\theta)) \ .$$

У цих виразах $P_\ell(\cos\theta)$ – многочлени Лежандра та $P_\ell^1(\cos\theta)$ – приєднані функції Лежандра першого роду.

Важливо зауважити, що наявність опублікованих даних з розрахованих парціальних фазових зсувів розсіювання електрона на різних атомах дозволяє їх використання для розрахунків у МНА характеристик розсіювання молекулами, що складаються з цих атомів. При цьому бажано, щоби були використані фазові зсуви, розраховані у одному підході, теорії,

методі, наближенні. Але для певних оцінок можна використовувати парціальні фазові зсуви, знайдені у різних підходах.

ДП пружного розсіювання електрона атомом визначається амплітудами:

$$\frac{d\sigma_{e\ell}(E,\theta)}{d\Omega} = |f(E,\theta)|^2 + |g(E,\theta)|^2 \ ,$$

а інтегральні перерізи пружного розсіювання, поглинання, передачі імпульсу та в'язкості можна знайти за цим диференціальним перерізом.

1.2 Методика експериментальних досліджень

Експериментальна установка, що використовувалася у нашому дослідженні, базується на магнітному мас-спектрометрі MI1201 (рис. 1.1), детальний опис якого можна знайти у наших попередніх роботах (див., наприклад, [7, 8]). Діапазон робочих мас мас-спектрометра становив m/z=1–600 а.о.м. при високій чутливості (10^{-16} А) і роздільній здатності (±0,25 а.о.м.). Тут величина m/z – це відношення маси іона до його заряду. Надалі ми будемо оперувати саме терміном "маса", наводячи її величини у безрозмірному вигляді, як це прийнято у сучасній мас-спектрометрії.

Пучок молекул амінокислоти густиною порядку 10^{10} мол/см^3 генерувався ефузійним джерелом при робочій температурі не вище 150 ^{o}C, що дозволяло запобігти термічній деструкції робочої речовини при її нагріванні. Джерелом електронного пучка струмом 30–50 мкА служила триелектродна електронна гармата. Корисний сигнал реєструвався у повністю автоматичному режимі, керованому від персонального комп'ютера, при фіксованій енергії електронів. Досліджувана речовина (молекули амінокислоти) у вигляді дрібнодисперсного порошку розміщувалася в ефузійній комірці, яка нагрівалася до необхідної температури, що стабілізувалася цифровим термометром з точністю ±0,5^{o}C. Після стабілізації режиму роботи установки джерела пучків молекул та електронів виводилися в оптимальні режими роботи. Пучок молекул спрямовувався в іонне джерело мас-спектрометра (див. рис. 1.1), де він перетинався з пучком електронів.

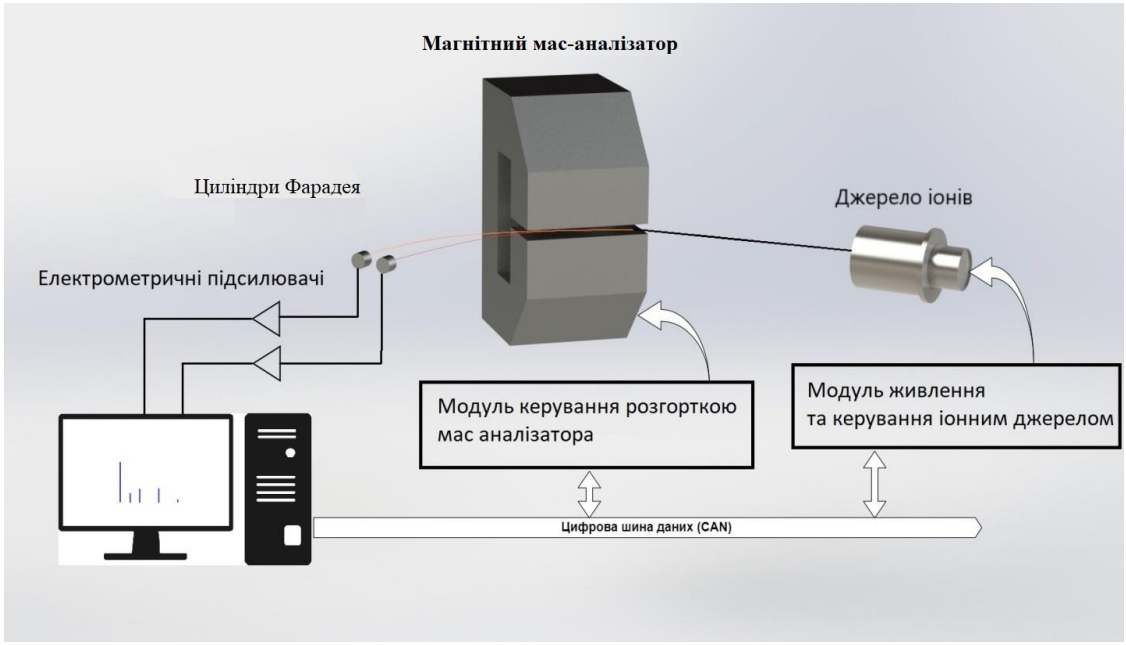


Рисунок 1.1 – Загальна схема магнітного мас-спектрометра

Іони (M^+ на рис. 1.2), що утворилися в джерелі іонів і були витягнуті електричним полем, надходили у магнітний аналізатор іонів, а потім реєструвалися за допомогою електрометра.

Система збору і обробки експериментальних даних дозволяла керувати розгорткою мас-аналізатора та скануванням енергії іонізуючих електронів від персонального комп'ютера. Нами були вжиті спеціальні заходи для стабілізації пропускання іонів мас-аналізатором, що дозволило надійно зафіксувати масу досліджуваного фрагмента. Шкала енергії електронів калібрувалася за відомими порогами іонізації атома аргону та молекули азоту з точністю не гірше ± 0,2 еВ.

На першому етапі експерименту вимірювався мас-спектр досліджуваної молекули при енергії електронів 70 еВ. Ідентифікація отриманого мас-спектру дозволила визначити склад спектру та ототожнити його фрагменти – іонні уламки "материнської" молекули. На другому етапі досліджувані молекули треоніну опромінювалися пучком електронів енергією 11,5 МеВ від прискорювача (мікротрона). Дози опромінювання складали 5 кГр (інтегральний потік – $1{,}56 \cdot 10^{13}$ е/см^2) та 20 кГр (інтегральний потік – $6{,}24 \cdot 10^{13}$ е/см^2). Після цього опромінені зразки знову досліджувалися на установці з магнітним мас-спектрометром за описаною вище методикою, тобто здійснювався запис їх мас-спектрів з наступним його ототожненням та ідентифікацією.

Наступний етап експериментальних досліджень полягав у вимірюванні енергетичних залежностей виходу іонних фрагментів процесу дисоціативної іонізації молекул електронним ударом у біляпороговій області енергій. Маси утворених фрагментів почергово фіксувалися та вимірювалися енергетичні залежності виходу відповідних іонів-фрагментів. Енергія електронів змінювалася у ступінчастому режимі з енергетичним кроком 0,1–0,3 еВ, що дозволяло вимірювати порогові ділянки функцій дисоціативної іонізації для всіх досліджуваних фрагментів.

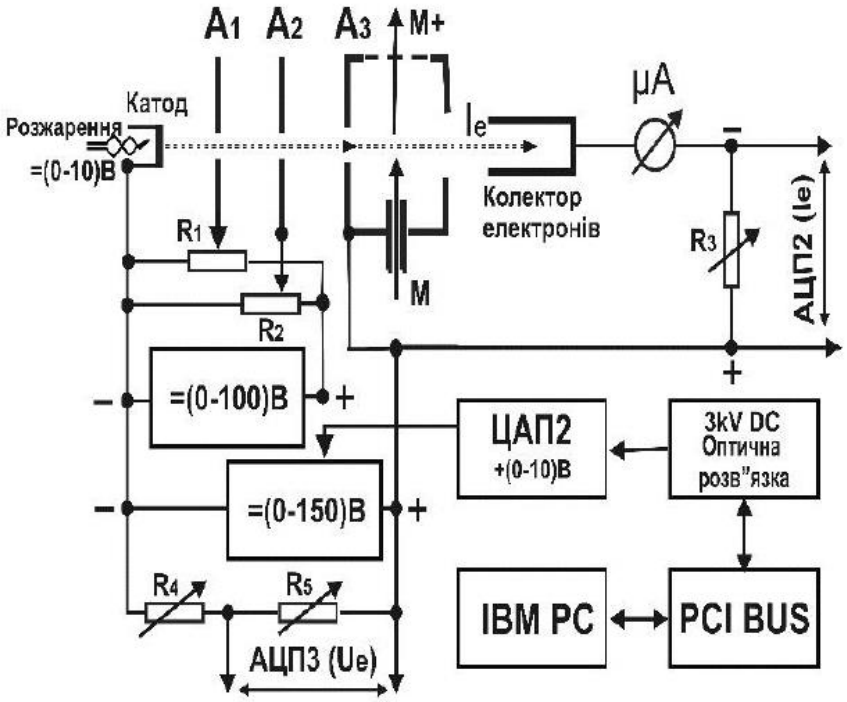
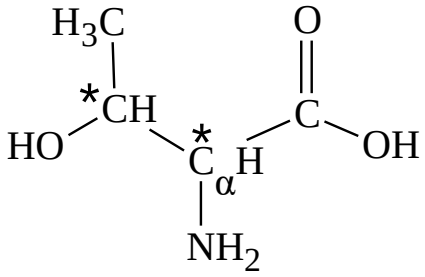


Рисунок 1.2 – Схема експерименту та електронно-оптичної системи мас-спектрометра

2 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

2.1 Молекула треоніну

Треонін ($C_4H_9NO_3$) – остання з 20 загальних протеїногенних амінокислот, яку було відкрито в 1936 р. Амінокислоту назвали треоніном, оскільки за своєю структурою вона схожа на треонову кислоту, чотиривуглецевий моносахарид з молекулярною формулою $C_4H_8O_5$. Треонін – одна з двох (інша – ізолейцин) протеїногенних амінокислот з двома стереогенними центрами. Ця молекула має два хіральні центри і може існувати у чотирьох можливих стереоізомерах, один з яких має таку структурну формулу (тут *– хіральні атоми вуглецю).



Як незамінна амінокислота, треонін не синтезується в організмі людини, і має бути присутнім у раціоні харчування. Дорослим людям потрібно близько 20 мг на 1 кг маси тіла на добу. У рослинах та мікроорганізмах треонін синтезується з аспарагінової кислоти через α-аспартил-семіальдегід та гомосерин. Ця частково полярна амінокислота містить α-аміногрупу, карбоксильну групу та бічний ланцюг з гідроксильною групою. Вона забезпечує важливі функції живого організму, зокрема, роботу імунної, центральної нервової та серцево-судинної систем, бере участь у виробленні колагену, тканин м’язів та еластину. Треонін сприяє обміну речовин в організмі та стимулює неспецифічну резистентність організму, гуморальні і клітинні реакції. [9].

Процеси взаємодії молекули треоніну з різними типами іонізуючого випромінювання є предметом відносно небагатого числа досліджень. Можна впевнено стверджувати, що число як експериментальних так і теоретичних

даних для цієї амінокислоти є незначним, причому, здебільшого вони носять суперечливий характер. Переважна більшість цих даних стосується руйнування молекули електронами низьких енергій та жорстким випромінюванням [10–14]. У роботі [10] було досліджено коливальні спектри цієї молекули, а рентгенівські спектри фотоемісії та абсорбції вивчалися у [15]. У одному з піонерських досліджень електронної іонізації треоніну [11] було проаналізовано вихід ряду позитивних іонів-фрагментів вихідної молекули. У роботі [10] детально повідомлялося про відносний вихід деяких іонів фрагментів треоніну, таких як $[P\text{-}COOH]^+$, $[P\text{-}H_2O]^+$, $[P\text{-}H_2O\text{-}COOH]^+$, $[PR+H]^+$ та $[H_2O]^+$, де P^+ – материнський іон. Цікавим є той факт, що основні канали фрагментації цієї молекули мають своїм наслідком вихід фрагментів з однаковими відношеннями m/z. Серед них – іонні фрагменти $[P\text{-}COOH]^+$ і $[P\text{-}R]^+$ з m/z=74 та R^+ і $COOH^+$ з m/z=45. Аналогічна поведінка спостерігається для фрагментів $[PR+H]^+$ і $[P\text{-}CO_2]^+$ з m/z=75 та $[P\text{-}CO2\text{-}H_2O]^+$ і $[PR\text{-}H_2O]^+$ з m/z=57. Методом інфрачервоної спектроскопії [16] було досліджено конформаційну рівновагу молекули треоніну з застосуванням підходу теорії функціоналу густини (ТФГ). Ряд робіт [17–19] був присвячений експериментальному визначенню константи обертання конформерів L-треоніну та теоретичному розрахунку їх вертикальних енергій іонізації.

Загалом, можна констатувати, що масив наявних на момент виконання даної роботи даних такого роду для молекули треоніну є вкрай малим, а результати досліджень різних авторів є часом неповними та суперечливими.

2.1.1 Мас-спектри молекули треоніну при різних дозах її опромінення

На рис. 2.1 наведено мас-спектр молекули треоніну, виміряний у діапазоні мас m/z від 10 до 80 при стандартній для мас-спектрометрії енергії електронів 70 еВ. На підставі виміряного мас-спектру нами було ідентифіковано абсолютну більшість спостережуваних піків, крім того, були визначені їх відповідні хімічні склади. Так, фрагменти з масами m/z=28, 29 та 30 були визначені, відповідно, як іони CH_2N^+, CHO^+ та CH_2O^+, пік при

m/z=43 зобов'язаний виходу іонів $C_2H_5N^+$ та $C_2H_3O^+$, тоді як поява у спектрі піку при m/z=44 завдячує сумарному виходу іонів $C_2H_4O^+$ та $C_2H_6N^+$, а пік при m/z=45 був ідентифікований як $C_2H_5O^+$. Також було висловлено припущення, що кінцеві продукти внутрішньо-молекулярних реакцій переносу атомів водню залежать від їх розташування відносно інших скелетних атомів молекули, проаналізовано можливість утворення цвіт тер-іонної форми молекули внаслідок опромінення.

Згідно з ідеологією та методикою даного дослідження, нами були виміряні мас-спектри молекул треоніну, опромінених дозами 5 та 20 кГр. Вказані спектри наведені на рис. 2.2 та 2.3, відповідно. Вивчення динаміки виходів іонних фрагментів процесу дисоціації вихідної молекули треоніну електронним ударом при вказаних вище дозах опромінення дозволило зробити висновок, що мас-спектри неопроміненого та опромінених зразків мають, загалом, подібний вигляд, але інтенсивності ряду піків фрагментів, зокрема, з масами m/z = 16, 18, 30, 43–45, 56, 58, 75–80, суттєво відрізняються.

Аналіз впливу електричного поля на динаміку утворення іонних фрагментів дозволив виявити різницю у поведінці молекули треоніну при різних напруженостях модельного дипольного електричного поля.

Це дало можливість очікувати, що структура молекули не може суттєво змінитися, якщо напруженість поля не перевищуватиме 0,4 а.о. Отримані результати також чітко демонстрували, що наявність внутрішньо-молекулярних водневих зв'язків впливає як на результати опромінення, так і на динаміку фрагментації молекули треоніну.

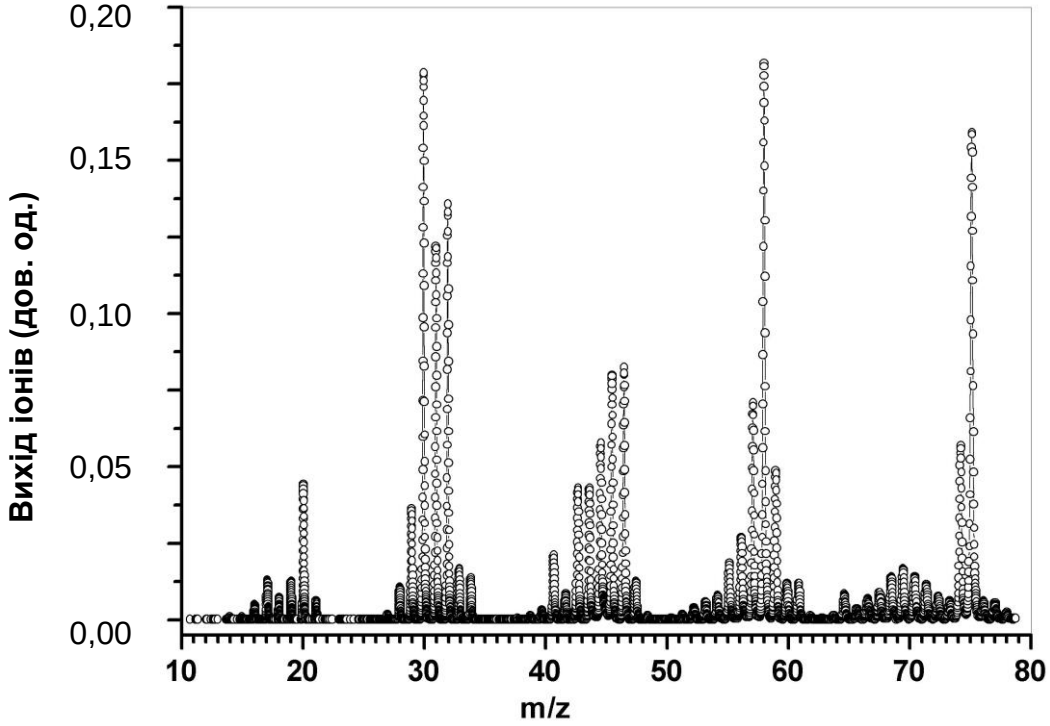


Рисунок 2.1 – Мас-спектр молекули треоніну при енергії електронів 70 еВ (доза опромінення – 0 кГр)

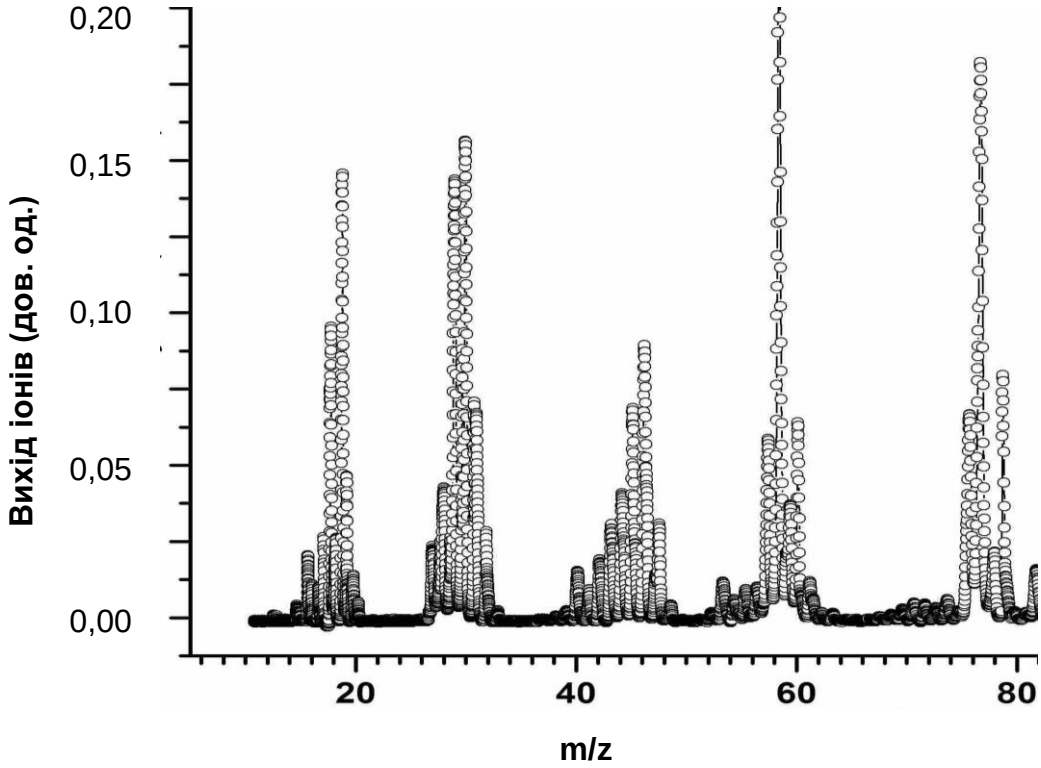


Рисунок 2.2 – Мас-спектр молекули треоніну при енергії електронів 11,5 МеВ (доза опромінення – 5 кГр)

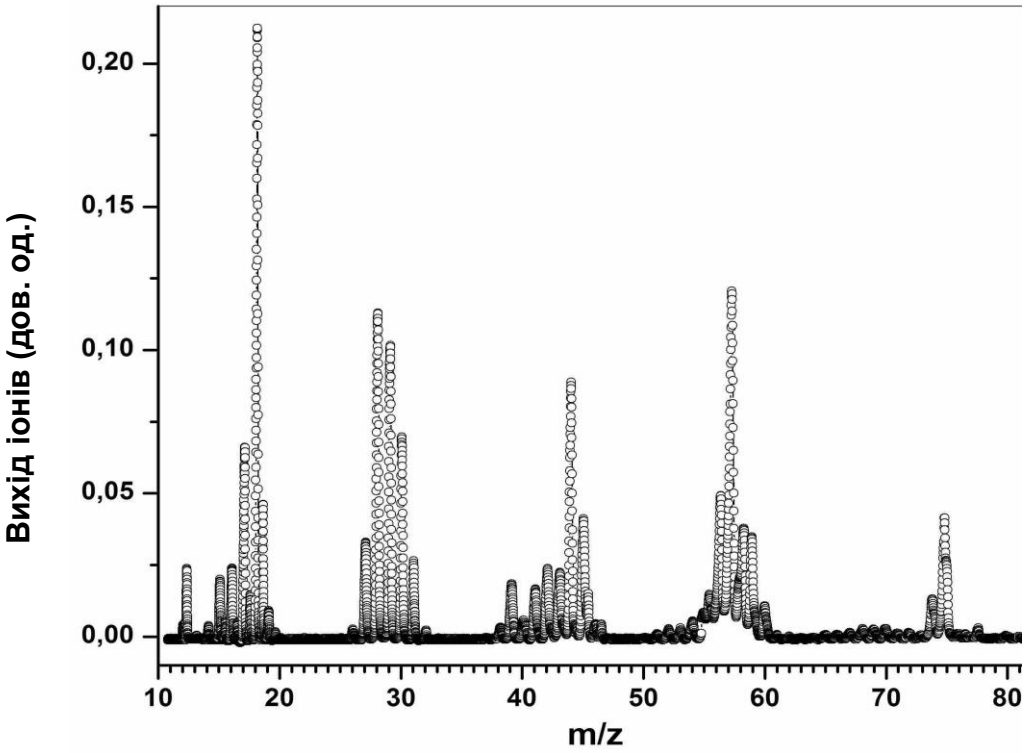
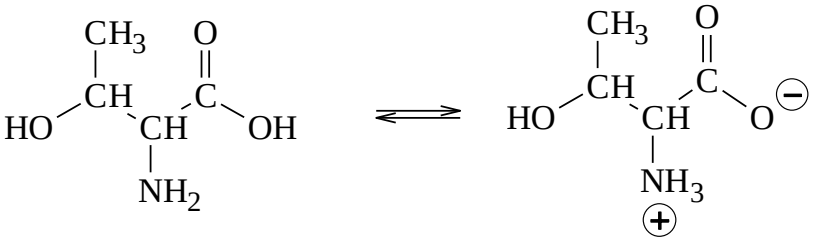


Рисунок 2.3 – Мас-спектр молекули треоніну при енергії електронів 11,5 МеВ (доза опромінення – 20 кГр).

2.1.2 Енергетичні залежності виходу фрагментів молекули треоніну

У роботах]16, 17, 20] розглядалися два найбільш стабільні конформери треоніну з молярним масовим розподілом 72% до 28%, відповідно. Нами [20] аналізувалася можливість утворення іонізованого треоніну цвіттер-іонної форми молекули:

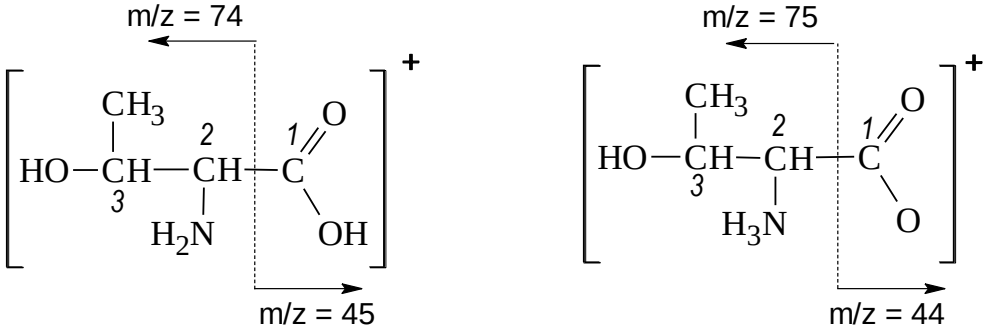


Тут ліворуч показана незаряджена форма молекули треоніну, а праворуч – її цвіттер-іонна форма.

Загальним для багатьох амінокислот (див., наприклад, нашу недавню монографію [21]) є процес декарбоксилювання, який відбувається за схемою:

$$C_4H_9NO_3 + e \rightarrow C_3H_8NO^+ + COOH^0 + 2e.$$

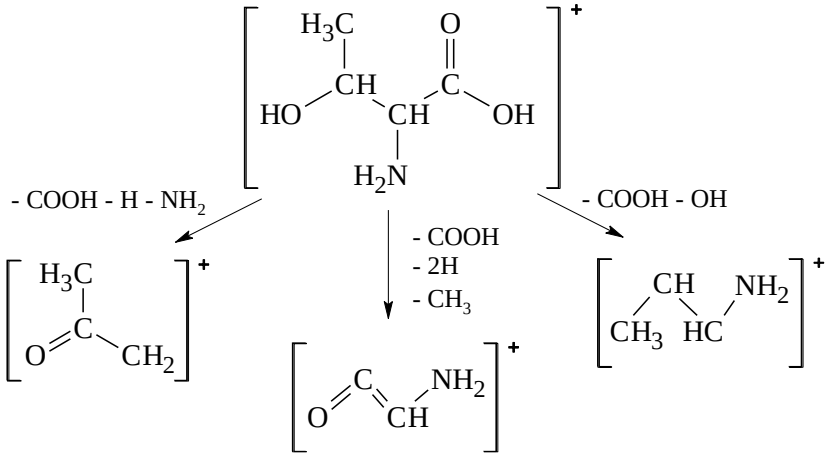
У випадку внутрішньо-молекулярної іонізації з утворенням цвітттер-іонної форми результатом дисоціації скелетного зв'язку материнської молекули між атомами С1-С2 внаслідок декарбоксилювання іонізованих ізомерів треоніну буде утворення фрагментів з іншим відношенням маси до заряду *m/z* (праворуч – цвіттер-іонна форма):



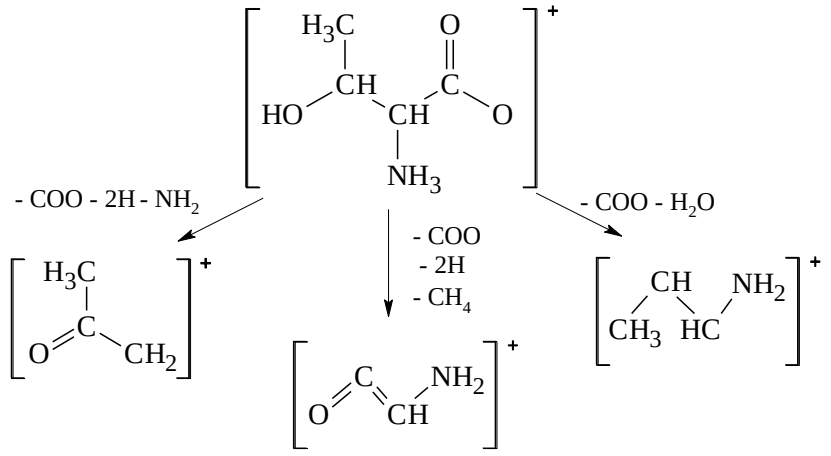
Якщо для більшості амінокислот відщеплення карбоксильної групи внаслідок втрати електрона з неподіленої електронної пари атома азоту є головним каналом дисоціації, то у випадку треоніну головні піки мас

спектру відповідають утворенню іонів масами m/z=57 та m/z=75. Склад іона з m/z=75 відповідає формулі $C_3H_9NO^+$. Він утворюється внаслідок переносу атома Н з карбоксильної групи та її відщеплення у випадку звичайного ізомера молекули, або розриву зв'язку С1-С2 – у випадку цвітер-іона.

Найбільш інтенсивний пік у мас-спектрі відповідає іону з m/z=57. Очевидно, що він може бути суперпозицією внесків у спектр таких іонів: $C_2H_3NO^+$, $C_3H_5O^+$ та $C_3H_7N^+$. Утворення іонів з такою масою потребує розриву декількох зв'язків у материнській молекулі. Схематично утворення цих фрагментів з іона вихідної молекули виглядає так:



Розпад молекули у цвіттер-іонній формі буде відбуватися з утворенням інших компліментарних продуктів:



Нами були виміряні біляпорогові ділянки функцій виходу деяких іонних фрагментів молекули треоніну. На рис. 2.4 наведено криву виходу іонного фрагмента масою m/z=57, який є найбільш інтенсивним у спектрі.

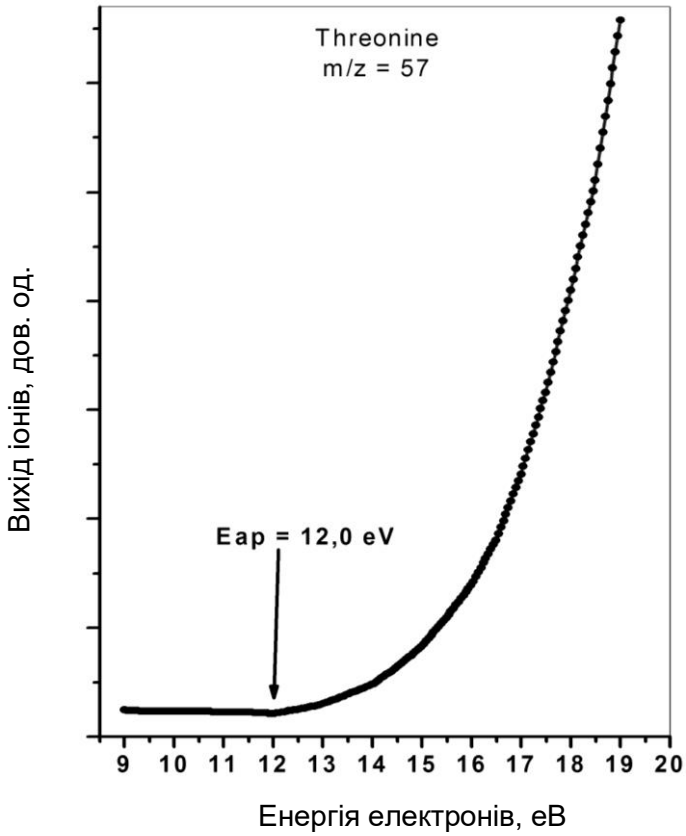
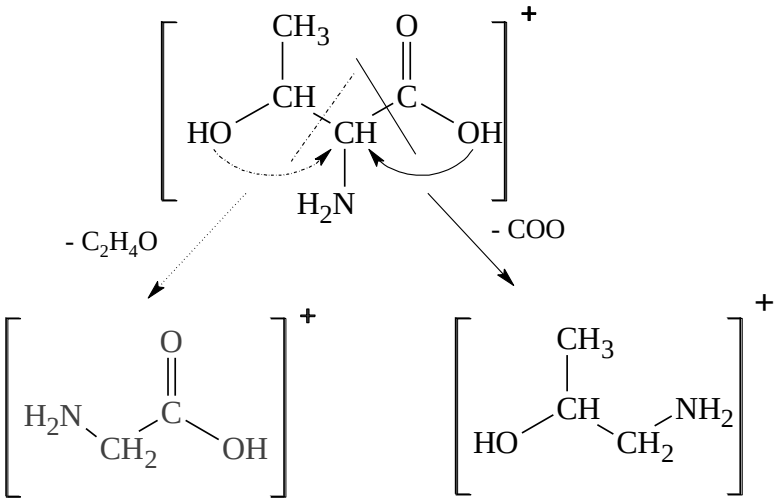


Рисунок 2.4 – Початкова ділянка кривої виходу іонного фрагмента, що демонструє енергію появи (E_{ap}) для фрагмента масою m/z=57 (точки: експериментальні дані, суцільна крива: підгонка методом найменших квадратів).

Очевидно, що він може бути суперпозицією внесків у спектр таких іонів: $C_2H_3NO^+$, $C_3H_5O^+$ та $C_3H_7N^+$. Відмітимо, що тут і далі експериментальні пороги появи фрагментів визначалися за допомогою методики підгонки, заснованої на наближенні методу найменших квадратів з використанням алгоритму Маркварда – Левенберга (див., наприклад, нашу роботу [8]).

На рис. 2.5 наведено ділянку функції дисоціативної іонізації з виходом фрагмента $C_3H_9NO^+$ масою m/z=75. З іонізованої молекули треоніну може утворитися два ізобарні фрагменти з наступним елементним складом: $C_3H_9NO^+$ та $C_2H_5NO_2^+$. Процес утворення цих фрагментів пов'язаний з дисоціацією одного із двох скелетних зв’язків атома вуглецю, до якого приєднана аміногрупа, і супроводжується переносом атома водню (див. вище). Останній фрагмент являє собою іонізовану молекулу найпростішої амінокислоти гліцину, і спостерігається у мас-спектрах більшості аліфатичних амінокислот з незначною інтенсивністю [18], що пов’язано з нестабільністю цього іона. У випадку треоніну інтенсивність піка маси m/z=75 є високою, і поява цього фрагменту, вочевидь, є наслідком відщеплення карбоксильної групи від материнської молекули за такою схемою утворення ізобарних іонів:



Такий процес декарбоксилування є одним з основних механізмів руйнування іонізованих молекул амінокислот.

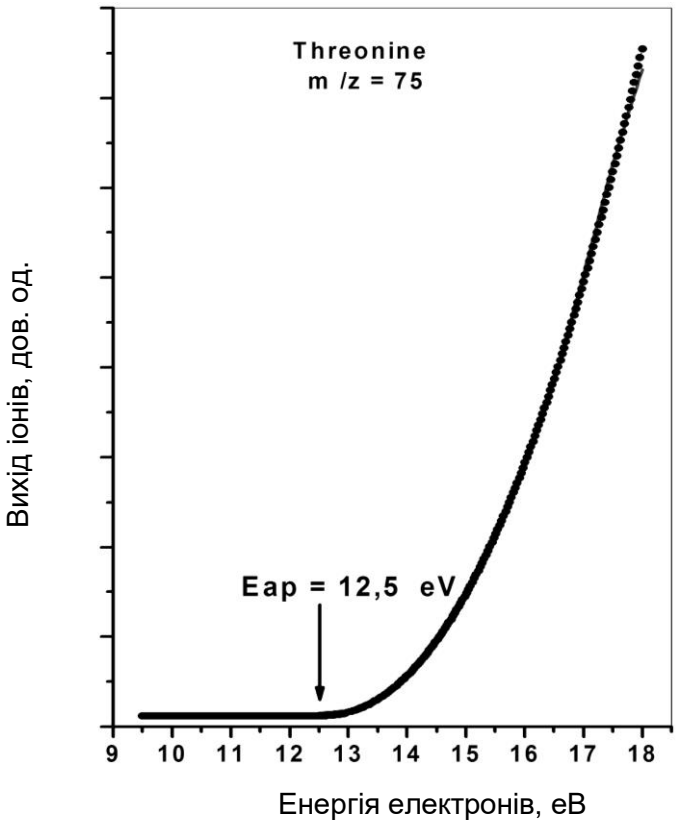


Рисунок 2.5 – Початкова ділянка кривої виходу іонного фрагмента, що демонструє енергію появи (E_{ap}) для фрагмента масою m/z=75 (точки: експериментальні дані, суцільна крива: підгонка методом найменших квадратів).

У випадку, коли переніс атома Н не відбувається, утворюються фрагменти $C_3H_8NO^+$ та $C_2H_4NO_2^+$ масою m/z=74. Інтенсивність піка цієї маси є високою, але втричі меншою, ніж у катіона m/z=75. Таким чином міграція атома водню призводить до стабілізації іонних фрагментів, що утворюються при розриві скелетних зв'язків α-вуглецю.

Відщеплення нейтральної молекули води з катіона масою m/z=75 призводить до утворення іона з масою m/z=57. Залежно від вихідного катіона шляхом двоступеневої дисоціації можуть утворитися іони з брутто-формулами $C_2H_3NO^+$ та $C_3H_7N^+$. Величини енергій появи фрагментів m/z=75 і m/z=57, одержані нами, дозволяють стверджувати про незаперечну можливість утворення іонного фрагмента $C_2H_3NO^+$ з катіона $C_2H_5NO_2^+$.

Поява катіонів $C_2H_4O^+$ та $C_2H_5O^+$ можлива як з вихідної молекули, так і за рахунок ступеневої дисоціації з іонів $C_2H_4NO_2^+$ та $C_2H_5NO_2^+$ масами m/z=74 та 75, відповідно, і певним чином обмежена тим фактом, що електронегативність дрібних фрагментів у цих парах вища, ніж у фрагментів з масами m/z=74 та m/z=75. Таким чином, ймовірність утворення катіонів $C_2H_4O^+$ та $C_2H_5O^+$ менша, ніж для $C_2H_5NO_2^+$ та $C_2H_4NO_2^+$, але цей процес не є забороненим.

Зазначимо, що іон масою m/z=45 – це $C_2H_5O^+$, він може утворитися як за рахунок розриву скелетного C2-C3 зв'язку вихідної молекули, так і при вторинній дисоціації проміжного іона $C_2H_5NO_2^+$, іон m/z=44 – це сума приростів фрагментів $C_2H_4O^+$ (можлива вторинна дисоціація) та $C_2H_6N^+$ (ймовірність його утворення вкрай низька, бо вимагає розриву двох скелетних зв'язків і переносу двох атомів водню), а пік при m/z=43 зобов'язаний одночасному утворенню $C_2H_5N^+$ та $C_2H_4N^+$ з приєднанням до останнього атома водню. Утворення фрагментів $C_3H_6^+$, $C_3H_7^+$, $C_2H_6N^+$ та $C_2H_5N^+$ – процес доволі складний, він вимагає міграції декількох атомів Н під час дисоціації первинної молекули.

Інша область, що демонструє багату картину піків у виміряному мас-спектрі мас, лежить у діапазоні мас від m/z=27 до m/z=30. Деякі фрагменти цієї

ділянки спектру можуть утворюватися при перенесенні атома H з різних частин молекули через наявність водневих зв'язків, причому кінцеві продукти внутрішньо-молекулярних реакцій переносу водню залежать від розташування атомів H відносно інших реагентів. Ми врахували ці факти для ідентифікації фрагментів, і це дало змогу припустили, що фрагментами з масою m/z=28 є CH_2N^+; m/z=29 – NH_2CH^+, CHO^+ та $C_2H_5^+$; m/z=30 – CH_4N^+, CH_2O^+ та $C_2H_6^+$.

2.1.3 Результати теоретичних розрахунків характеристик взаємодії електронів з молекулою треоніну

Нами були розраховані диференціальні та інтегральні перерізи розсіювання електрона на молекулі треоніну у підході AR. Відповідні перерізи розсіювання електрона на атомах H, C, N, O розраховані за програмою ELSEPA [2, 3] у SEPA-наближенні.

На рис. 2.6–2.11 представлено кутові залежності ДП пружного розсіювання електрона на молекулі треоніну при енергіях 20, 40, 60, 75, 100, 150 еВ. Там також наведено сумарні ДП розсіювання електрона на атомах одного типу, що входять до складу молекули. Ці атомарні ДП дозволяють оцінити їх внесок у ДП розсіювання на молекулі для різних кутів.

Як бачимо з рис. 2.6–2.11, кутова поведінка ДП пружного розсіювання електрона на молекулі треоніну достатньо гладка та характеризується широким мінімумом. Цей мінімум зі збільшенням енергії зіткнення розширюється. Його наявність в основному зобов'язана поведінкою перерізів розсіювання на атомах вуглецю та кисню. Основний внесок у формування кутової залежності у всьому діапазоні кутів, за виключенням областей мінімумів, цих ДП дають перерізи розсіювання на атомах вуглецю (4 атоми), водню (9 атомів) та кисню (3 атоми), у той час як внесок від одного атома азоту є значно меншим. При енергії зіткнення 150 еВ внесок від атомів водню наближений до внеску атома азоту при кутах до ~70° та стає меншим при більших кутах.

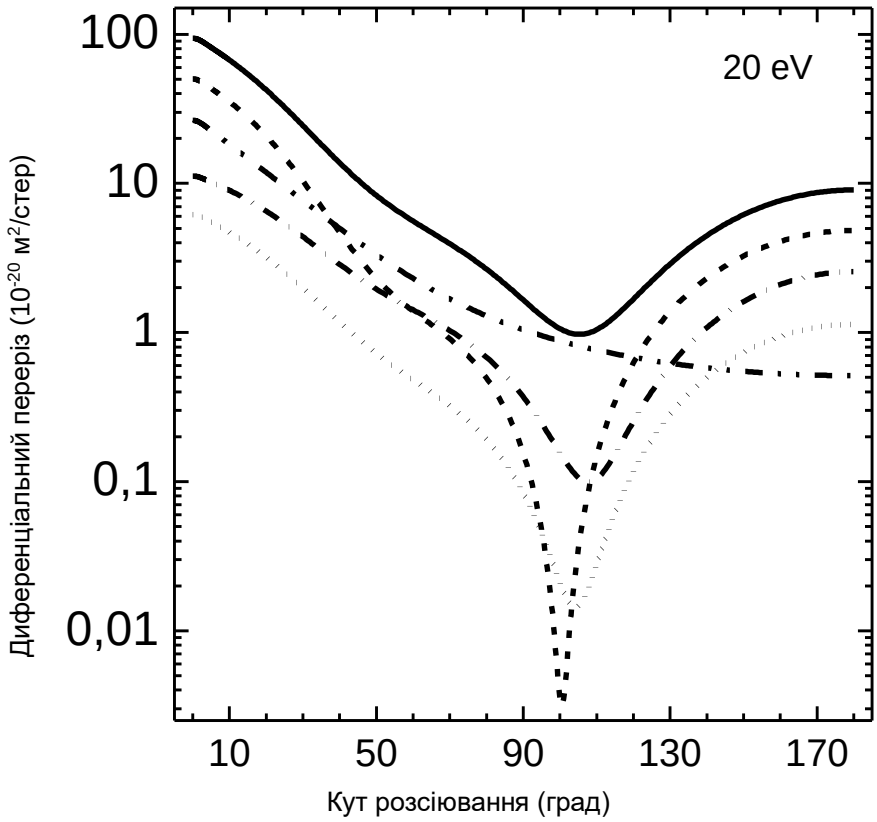


Рисунок 2.6 – Диференціальний переріз пружного розсіювання електрона на молекулі треоніну у підході AR (—) при енергії 20 еВ. Сумарні перерізи розсіювання електрона на атомах молекули: $9d\sigma_{e\ell,H}/d\theta$ (– · · – ·), $4d\sigma_{e\ell,C}/d\theta$ (- - -), $d\sigma_{e\ell,N}/d\theta$ (·····), $3d\sigma_{e\ell,O}/d\theta$ (– · – ·).

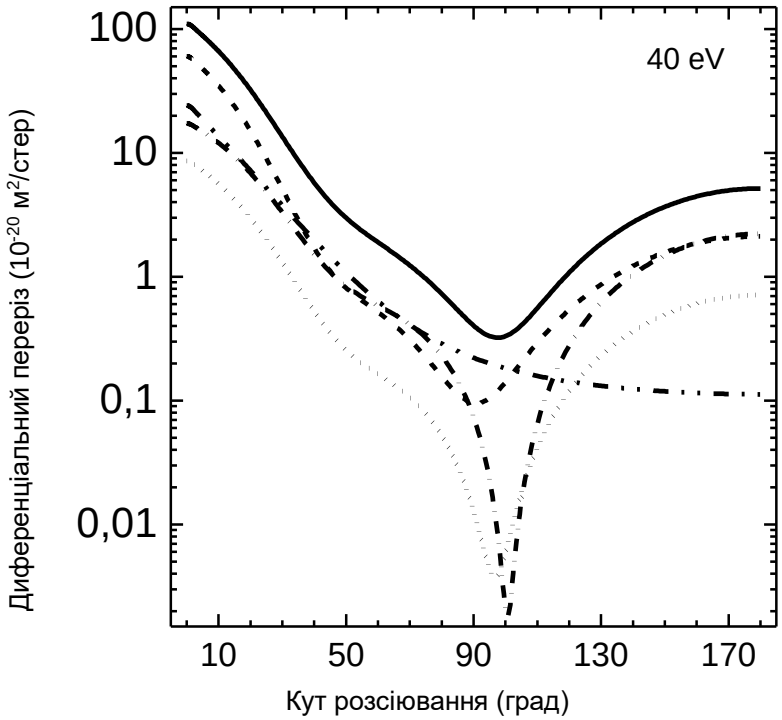


Рисунок 2.7 – Диференціальний переріз пружного розсіювання електрона на молекулі треоніну у підході AR (—) при енергії 40 еВ. Позначення див. на рис. 2.6.

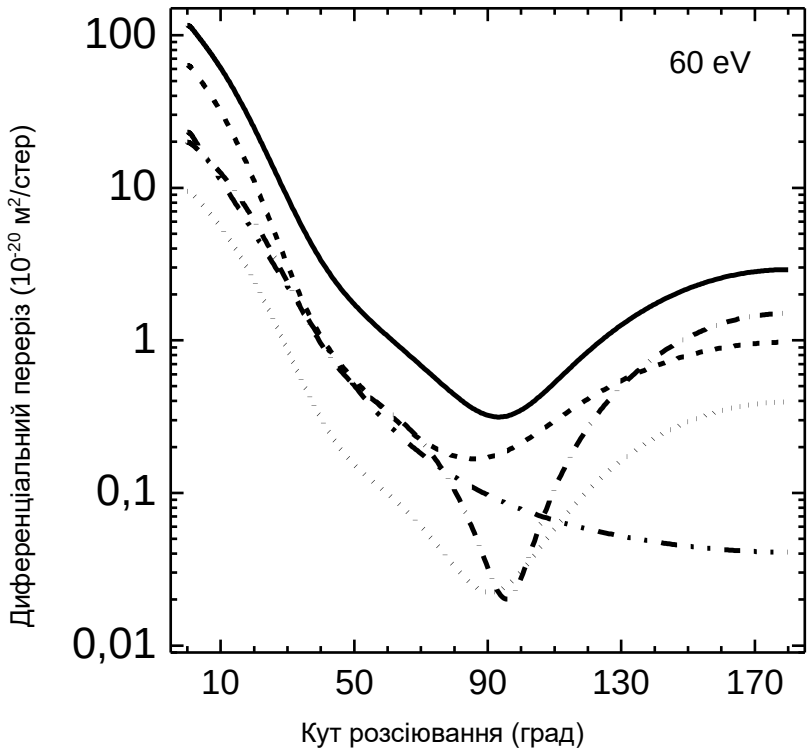


Рисунок 2.8 – Диференціальний переріз пружного розсіювання електрона на молекулі треоніну у підході AR (—) при енергії 60 еВ. Позначення див. на рис. 2.6.

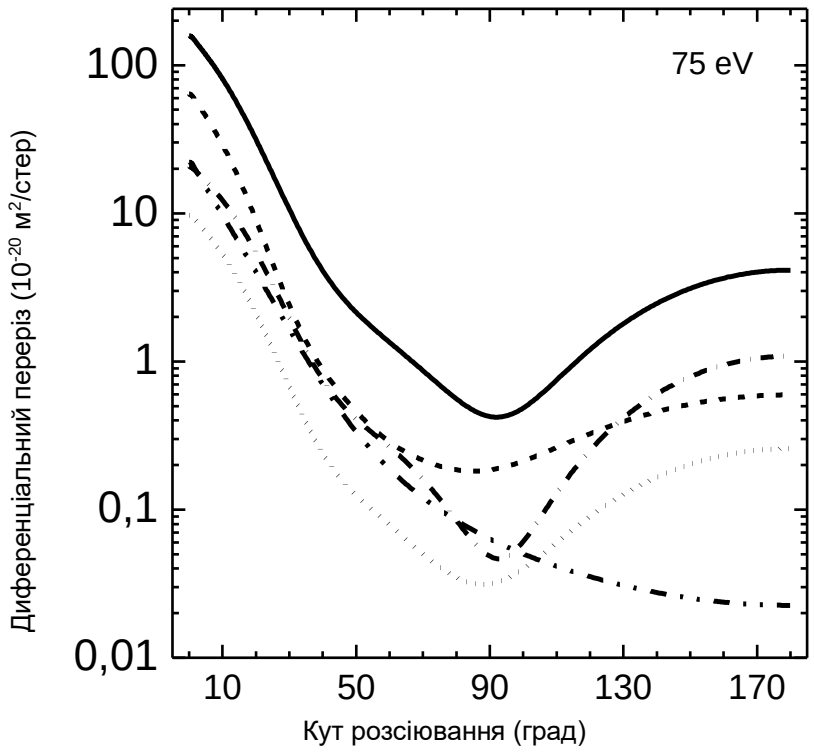


Рисунок 2.9 – Диференціальний переріз пружного розсіювання електрона на молекулі треоніну у підході AR (—) при енергії 75 еВ. Позначення див. на рис. 2.6.

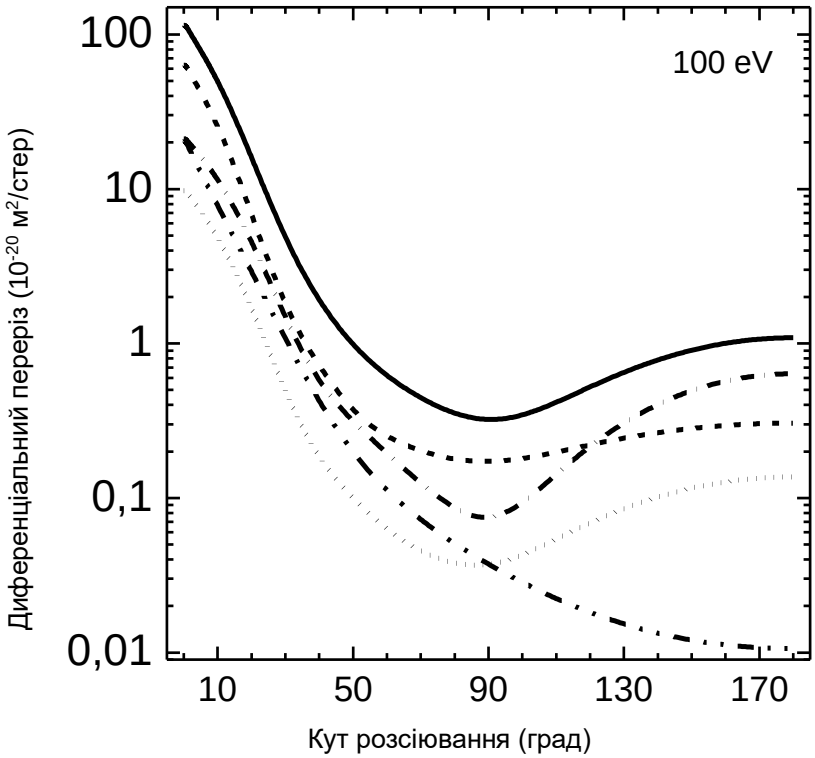


Рисунок 2.10 – Диференціальний переріз пружного розсіювання електрона на молекулі треоніну у підході AR (—) при енергії 100 еВ. Позначення див. на рис. 2.6.

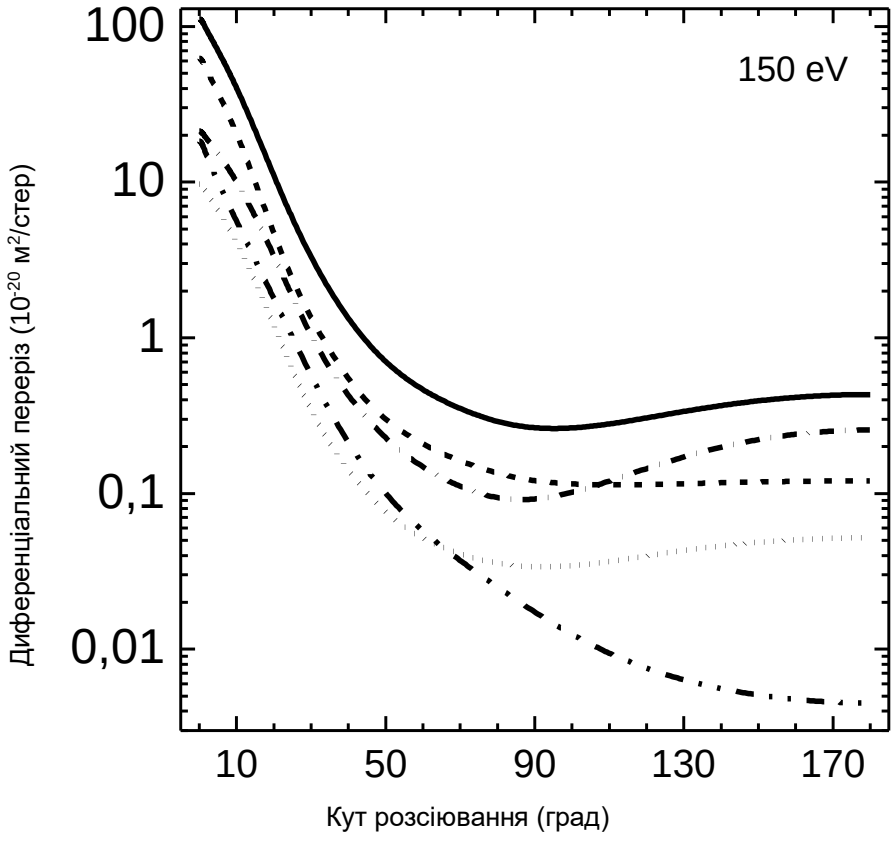


Рисунок 2.11 – Диференціальний переріз пружного розсіювання електрона на молекулі треоніну у підході AR (—) при енергії 150 еВ. Позначення див. на рис. 2.6.

При цьому внесок від атомів водню швидко спадає від максимальної величини при малих (порядку 1 еВ) енергіях до ~20–25 еВ. Внесок від атомів вуглецю спадає значно повільніше – від максимального значення в околі 4 еВ до 1000 еВ. Три атоми кисню та один атом азоту дають незначні внески у інтегральні перерізи розсіювання електрона цією молекулою.

На рис. 2.12 представлено розраховані нами енергетичні залежності ІП розсіювання електрона на молекулі треоніну та сумарних (за атомами одного типу) ІП пружного розсіювання електрона атомами H, C, N, O. Поведінка ІП пружного розсіювання електрона на молекулі треоніну достатньо гладка. Бачимо, що основний внесок у формування енергетичної залежності ІП розсіювання на цій молекулі та їх величину дають атоми водню (9 атомів) та вуглецю (4 атоми).

У подальших дослідженнях важливим буде використання більш точного методу розрахунку характеристик розсіювання електрона на атомах молекули за методом оптичного потенціалу.

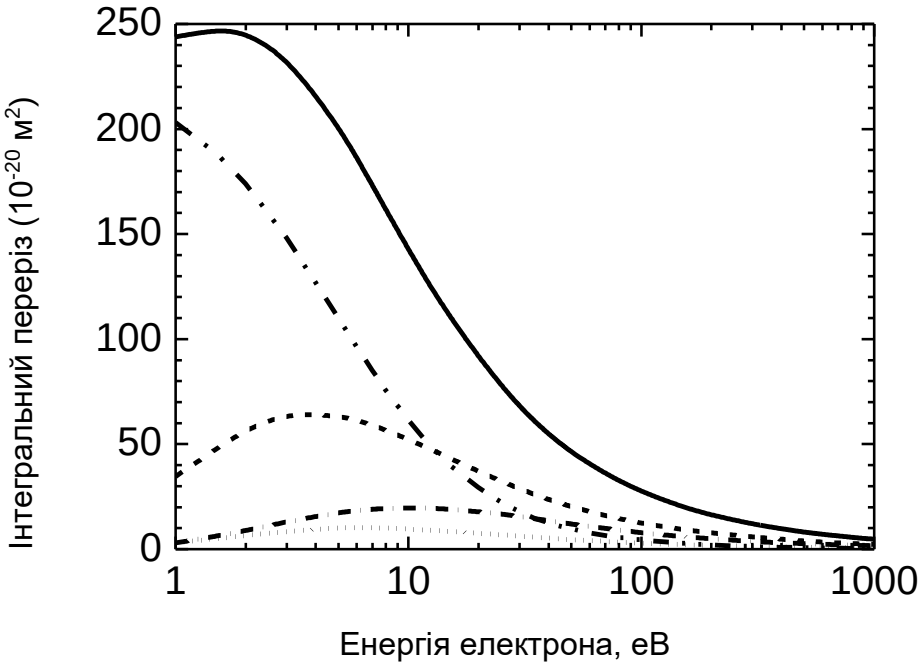


Рисунок 2.12 – Інтегральний переріз пружного розсіювання електрона на молекулі треоніну у підході AR (—).
Сумарні перерізи розсіювання електрона на атомах молекули:
$9\sigma_{e\ell,H}$ (– · · – ·), $4\sigma_{e\ell,C}$ (- - -), $\sigma_{e\ell,N}$ (·····), $3\sigma_{e\ell,O}$ (– · – · –).

2.1.4 Модельний опис процесу іонізації молекули треоніну електронами

Для оцінки сумарних за молекулярними орбіталями перерізів однократної іонізації молекул використовують дипольну модель парних зіткнень (BED), модель Бете парних зіткнень (BEB) [22–24] і класичне наближення Гризінського [25]. З BED-моделі випливає такий вираз для перерізу іонізації електрона з молекулярної орбіталі:

$$\sigma_i(t) = \frac{S}{t+u+1} \cdot \left\{ D(t) \cdot \ln t + \left(2 - \frac{N_i}{N}\right) \cdot \left[1 - \frac{1}{t} - \frac{\ln t}{t+1}\right] \right\},$$

$$D(t) \equiv \frac{1}{N} \cdot \int_0^{(t-1)/2} \frac{1}{w+1} \cdot \frac{df(w)}{dw} dw \;,\; N_i \equiv \int_0^{\infty} \frac{df(w)}{dw} dw \;.$$

У BEB-моделі вираз для перерізу іонізації електрона з молекулярної орбіталі дещо спрощений та має вигляд:

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

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

$$S = 4\pi \cdot a_0^2 \cdot N \cdot (R/B)^2 ;$$

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

де $w = W/B$. Тут W - кінетична енергія видаленого електрона, $df(w)/dw$ диференціальна сила осцилятора для молекули; N – число електронів на молекулярній орбіталі; R=13.6058 eV стала Ридберга; $a_0 = 5.2918 \cdot 10^{-11}$ m – радіус Бора (атомна одиниця довжини). Величину Q вважають рівній 1.

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

$$\sigma_i(t) = \frac{\sigma_0}{B^2} \cdot \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{t-1}{t+1}\right)^{3/2} \cdot \left\{1 + \frac{2}{3} \cdot \left(1 - \frac{1}{2t}\right) \cdot \ln\left[2.7 + (t-1)^{1/2}\right]\right\},$$

де $\sigma_0 = 6.56 \cdot 10^{-14} eV^2 \cdot см^2$. Переріз у цьому наближенні визначається тільки енергією зв'язку *B* електрона на молекулярній орбіталі.

Потенціал іонізації молекули, який є порогом процесу іонізації, розраховувався нами з перших принципів (*ab initio*), або як різниця повних енергій нейтральної материнської молекули та її однократного іона (адіабатичне наближення), або за енергією зв'язку вищої зайнятої (HOMO) та нижчої незайнятої (LUMO) орбіталей нейтральної молекули. Для апробації застосованого підходу нами в якості контрольного об'єкта була використана молекула глютаміну, для якої на даний час наявні експериментальні дані з фрагментації, зокрема з потенціалу її іонізації. Розрахунки геометричних і електронних структур молекули та її однозарядних позитивних іонів були проведені з використанням програми GAUSSIAN [26] у двох наближеннях за методами теорії функціоналу густини (ТФГ) та Хартрі-Фока (ХФ). Для розрахунків перерізів нами використовувалися позначення BEB-ТФГ і BEB-ХФ. У розрахунках 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-) молекули та її позитивних іонів були оптимізовані за алгоритмом квадратичного наближення з програми GAUSSIAN. При обчисленні початкової геометрії молекул задавалися рівноважні міжатомні відстані з бази даних PubChem [27–29]. Повна енергія досліджуваних молекул була визначена для основних станів з синглетною мультиплетністю, а для їх однозарядних позитивних іонів - з дублетною. Для спрощення обчислень коливну енергію атомів в молекулах у розрахунках не враховували. З огляду на те, що енергія іонізації визначається як різниця відповідних повних енергій атома і позитивного іона, внесок в неї від коливальної енергії молекул буде незначним.

Розраховані нами *ab initio* величини потенціалу іонізації для L- і D-форм (ізомерів) молекули глютаміну у адіабатичному наближенні склали: (ТФГ) – 8.555 eV (D-молекула), 8.552 eV (L-молекула); (ХФ) – 6.986 eV (D-молекула), 6.786 eV (L-молекула). У наближенні молекулярних орбіталей за теоремою Купманса були отримані такі значення потенціалу іонізації: (ТФГ) – 7.002 eV (D-молекула), 6.979 eV (L-молекула); (ХФ) – 10.923 eV (D-молекула), 10.872 eV (L-молекула). Експериментальне значення, отримане у роботі [30], складає 8.80±0.25 еВ. Очевидно, що результати розрахунків методом ТФГ краще, ніж отримані у наближенні ХФ, узгоджуються з експериментальними даними.

2.1.5 Теоретичне дослідження структури молекули треоніну та її взаємодії з електроном при іонізації та пружному розсіюванні

Розрахунки енергій появи позитивних іонів-фрагментів при дисоціативній іонізації молекули треоніну електронним ударом

Вище зазначалося, що при взаємодії з електронами, широкого енергетичного спектру молекули можуть дисоціювати (фрагментувати). При малих енергіях це процеси дисоціативного прилипання (захоплення) електрона, а при великих – процеси дисоціативного збудження та іонізації молекули електронним ударом.

Для вивчення продуктів фрагментації у процесі дисоціативної іонізації (ДІ) молекули амінокислоти треоніну (Thr) нами було використано методи теорії функціоналу густини (ТФГ) з використанням квантово-хімічного пакету програм Gaussian (ver. G09RevC) [31, 32]. Вивчалися відомі ізомери (форми) молекули треоніну D-, L-, D-allo- та L-allo-Thr. Було розглянуто найбільш ймовірні шляхи дисоціації молекули. Для задання початкових структур використано дані з бази даних PubChem [32].

Структуру двох ізомерів – D-allo-Thr та L-Thr – та багатьох продуктів реакції їх ДІ ми оптимізували за процедурою повної оптимізації за ТФГ з використанням базисного набору B3LYP exchange-correlation functional aug-

cc-pVDZ basis set. Після встановлення рівноважних геометрій молекулярних систем оцінювалися частоти коливань. Повні енергії електронів корегували за Complete Basis Set (CBS) процедурою [33] для ТФГ з гібридним обмінно-кореляційним функціоналом. Мультиплетну структуру систем також було враховано.

Для визначення потенціалів іонізації та появи ми використовували різницю повних енергій кінцевого стану материнського іона або фрагмента і початкового стану нейтральної материнської молекули – це адіабатичне наближення. У табл. 1 представлено розраховані величини потенціалів іонізації та енергій появи фрагментів двох форм молекули треоніну при її ДІ.

Таблиця 2.1 – Енергії появи E_{AP} (еВ) іонних фрагментів з молекули ізомерів треоніну. Ізомер D-allo-Thr позначено як Thr1, а L-Thr – як Thr2.

Канал дисоціативної іонізації (в дужках – значення m/z)	Теорія, наші дані	Теорія та експеримент (Екс) [20]
e + Thr1 → $Thr1^+$ + 2e	9,302	9,33
e + Thr2 → $Thr2^+$ + 2e	8,222	9,28
e + Thr1→$C_2H_5NO_2^+$(75) + C_2H_4O(44) + 2e	9,147	9,33
→ $C_2H_5NO_2$(75) + $C_2H_4O^+$(44) + 2e	10,164	–
e + Thr2→$C_2H_4NO_2^+$(74) + C_2H_5O(45) + 2e	12,375	9,28
→ $C_2H_4NO_2$(74) + $C_2H_5O^+$(45) + 2e	11,129	–
e+Thr1→$C_3H_8NO^+$(74) + COOH(45)+ 2e	16,858	11,09
→ $C_3H_9NO^+$(75)+CO_2(44) + 2e	7,798	11,04; 12,5 (Екс)
e+Thr2→$C_3H_8NO^+$(74) + COOH(45) + 2e	16,828	9,84
→$C_3H_9NO^+$(75)+CO_2(44) + 2e	7,769	10,73; 12,5 (Екс)
e+Thr1→$C_2H_3NO^+$(57)+COOH(45)+2H(1)+ CH_3(15) + 2e	20,292	13,44; 12,0 (Екс)
→$C_3H_5O^+$(57)+COOH(45)+H(1)+NH2(16)+ 2e	17,229	–
→$C_3H_7N^+$(57)+COOH(45)+OH(17) + 2e	13,631	9,44
e+Thr2→$C_2H_3NO^+$(57)+COOH(45) + 2H(2) + CH_3(15) + 2e	20,263	12,64; 12,0 (Екс); 11,13 (цвіттер-іон)
→$C_3H_5O^+$(57)+COOH(45)+H(1)+NH2(16)+ 2e	17,199	11,17; 12,0; 10,42 (цвіттер-іон)
→$C_3H_7N^+$(57)+COOH(45)+OH(17) + 2e	13,602	9,90; 12,60 (цвіттер-іон)

e+Thr1→$C_2H_5O^+$(45)+$C_2H_4NO_2$(74)+ 2e	11,158	11,40
→$COOH^+$(45)+ C_3H_8NO(74)+ 2e	20,349	13,39
e+Thr2→$C_2H_5O^+$(45)+$C_2H_4NO_2$(74)+ 2e	11,129	10,08
→$COOH^+$(45)+ C_3H_8NO(74)+ 2e	20,320	12,44
e+Thr1→$C_2H_4O^+$(44)+$C_2H_4NO_2$(74)+H(1)+ 2e	14,723	10,08
e+Thr2→$C_2H_4O^+$(44)+$C_2H_4NO_2$(74)+H(1)+ 2e	14,693	11,37
e+Thr1→$C_2H_5N^+$(43)+COOH(45)+O(16)+ CH_3(15)+ 2e	16,171	10,19
e+Thr2→$C_2H_5N^+$(43)+COOH(45)+O(16)+ CH_3(15)+ 2e	16,141	9,27
e+Thr1→$C_2H_2O^+$(42)+H(1)+CH_3(15)+NH_2(16)+ COOH(45)+ 2e	18,115	11,43
e+Thr2→$C_2H_2O^+$(42)+H(1)+CH_3(15)+NH_2(16)+ COOH(45)+ 2e	18,086	10,51
e+Thr1→CH_4N^+(30)+C_2H_5O(45)+CO_2(44)+ 2e	9,329	10,71
→CH_4N^+(30)+C_2H_4O(44)+COOH(45)+ 2e	10,238	10,77
→CH_2O^+(30)+$C_2H_4NO_2$(74)+CH_3(15)+ 2e	15,189	–
→$C_2H_6^+$(30)+$C_2H_3NO_2$(73)+O(16)+ 2e	18,927	–
e+Thr1→$C_2H_5^+$(29)+$C_2H_4NO_2$(74)+O(16)+ 2e	16,014	–
→CHO^+(29)+$C_2H_4NO_2$(74)+ CH_3(15)+H(1)+ 2e	22,030	–
→NH_2CH^+(29)+C_2H_6O(46)+CO_2(44)+ 2e	10,343	12,05
e+Thr1→CH_2N^+(28)+C_2H_5O(45)+COOH(45)+ H(1)+ 2e	15,742	11,21
e+Thr1→CHN^+(27)+C_2H_5O(45)+ COOH(45)+H_2(2)+ 2e	17,740	14,48
e+Thr2□CH_4N^+(30)+C_2H_5O(45)+CO_2(44) + 2e	9,190	–
→CH_4N^+(30)+C_2H_4O(44)+COOH(45)+ 2e	9,796	–
→CH_2O^+(30)+$C_2H_4NO_2$(74)+CH_3(15)+ 2e	15,189	–
→$C_2H_6^+$(30)+$C_2H_3NO_2$(73)+O(16)+ 2e	18,927	–
e+Thr2→$C_2H_5^+$(29)+$C_2H_4NO_2$(74)+O(16)+ 2e	15,985	–
→CHO^+(29)+$C_2H_4NO_2$(74)+ CH_3(15)+H(1)+ 2e	22,001	–
→NH_2CH^+(29)+C_2H_6O(46)+CO_2(44)+ 2e	9,852	–
e+Thr2→CH_2N^+(28)+C_2H_5O(45)+COOH(45)+ H(1)+ 2e	15,573	10,67
e+Thr2→CHN^+(27)+C_2H_5O(45)+ COOH(45)+H_2(2)+ 2e	17,710	11,38

З табл. 2.1 помітним є непогане узгодження між нашими та наведеними у роботі [20] даними, хоча спостерігається і певне перевищення розрахованих нами значень над тими, що наведені в роботі [20]. Це потребує

подальшого аналізу. Додатково, для D-Thr (Thr3) та L-Allo-Thr (Thr4) ізомерів треоніну розраховано такі величини потенціалів іонізації: 7,031 еВ та 8,213 еВ за реакціями e + D-Thr → D-Thr$^+$ + 2e та e + L-Allo-Thr → L-Allo-Thr$^+$ + 2e.

Позитивні іони $C_3H_9NO^+$ (m/z=75) та $C_2H_5NO_2^+$ (m/z=75) під дією електрона дисоціюють за реакціями:

$C_3H_9NO^+ \rightarrow C_3H_8NO^+ + H$ та $C_2H_5NO_2^+ \rightarrow C_2H_3NO^+ + H_2O$

з такими енергіями появи іонів: $C_3H_8NO^+$ (m/z=74) – 9,168 еВ та $C_2H_3NO^+$ (m/z=57) – 3,172 еВ.

Розрахунки перерізів однократної іонізації молекули треоніну електронним ударом

Для оцінки сумарних за молекулярними орбіталями (МО) перерізів однократної іонізації молекул використовують дипольну модель парних зіткнень дипольну модель парних зіткнень (BED) та модель Бете парних зіткнень (BEB) [22–24] і класичне наближення Гризінського [25] (також див. [34]). З BED-моделі випливає такий вираз для перерізу іонізації електрона з молекулярних орбіталей:

$$\sigma_i(t) = \frac{S}{t+u+1} \cdot \left\{ D(t) \cdot \ln t + \left(2 - \frac{N_i}{N} \right) \cdot \left[1 - \frac{1}{t} - \frac{\ln t}{t+1} \right] \right\},$$

$$D(t) \equiv \frac{1}{N} \cdot \int_0^{(t-1)/2} \frac{1}{w+1} \cdot \frac{df(w)}{dw} dw \ , \ N_i \equiv \int_0^{\infty} \frac{df(w)}{dw} dw \ .$$

У BEB-моделі вираз для перерізу іонізації електрона з МО дещо спрощений та має вигляд:

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

Тут $t = T/B$, T – кінетична енергія електрона, що налітає; B – енергія зв'язку електрона, що видаляється з МО; $u = U/B$, U – середня кінетична енергія електронів на МО:

$$S = 4\pi \cdot a_0^2 \cdot N \cdot (R/B)^2;$$

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

де $w = W/B$. Тут W - кінетична енергія видаленого електрона, $df(w)/dw$ – диференціальна сила осцилятора для молекули; N – число електронів на МО; R=13.6058 eV стала Ридберга; $a_0 = 5.2918 \cdot 10^{-11}$ m – радіус Бора (атомна одиниця довжини). Величину Q вважають рівній 1.

Вираз для перерізу іонізації електрона з певної МО в наближенні Гризінського має вигляд:

$$\sigma_i(t) = \frac{\sigma_0}{B^2} \cdot \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{t-1}{t+1}\right)^{3/2} \cdot \left\{1 + \frac{2}{3} \cdot \left(1 - \frac{1}{2t}\right) \cdot \ln\left[2.7 + (t-1)^{1/2}\right]\right\},$$

де $\sigma_0 = 6.56 \cdot 10^{-14}\, eV^2 \cdot см^2$. Переріз у цьому наближенні визначається тільки енергією зв'язку B електрона на МО.

Перерізи однократної іонізації молекули треоніну електронним ударом

Розрахунки перерізів іонізації молекули треоніну проведено за аналітичними виразами, що використовують у відомих наближеннях (BEB) та Гризінського (Gryz) [22–25] (див. також [34]).

Енергетичні характеристики МО молекули треоніну – енергії зв'язку та середні кінетичні енергії електронів – були розраховані у наближенні Хартрі-Фока (ХФ) (HF/aug-ccpvtz). За енергією зв'язку $E_b^{HOMO}(M)$ МО проведено оцінку потенціалів іонізації молекул – $I(M) = -E_b^{HOMO}(M)$. Для розрахованих форм молекули вони становлять (у еВ): Allo-Thr – 10,9862, D-Allo-Thr – 11,1125, D-Thr – 10,9458, L-Thr – 11,2186.

Ці значення потенціалів іонізації перевищують ті, що отримані у більш точному адіабатичному наближенні з використанням підходу 3LYP (theory, aug-cc-pVDZ basis set optimization with DFT-CBS extrapolation). Так, для D-allo- та L- форм молекули треоніну вони становлять 9,302 еВ та 8,222 еВ.

У табл. 2.2 наведено енергетичні характеристики молекулярних орбіталей D-, L-форм молекули треоніну, розраховані у наближенні Хартрі-Фока. Ці характеристики використовуються у розрахунках перерізів іонізації.

Бачимо, що різниця між однотипними величинами D- і L-форм даної молекули невелика. Тому поведінка перерізів іонізації цих форм молекули можуть бути схожою, а величини перерізів – близькі.

Для D- та L-форм молекули треоніну ми використали 24 МО з енергіями зв'язку менших ~11 а.о. (див. табл. 2.2). За характеристиками цих МО та за вказаними наближеннями BEB та Gryz нами було розраховано перерізи однократної іонізації (від порогів до 200 еВ) електронним ударом та отримано сумарні перерізи (див. рис. 2.13).

У експериментах зазвичай вимірюють два види перерізів іонізації – повні перерізи іонізації, коли реєструють всі позитивні іони фрагментів різних мас, та перерізи однократної іонізації, коли регіструють лише однозарядні позитивні іони певної маси. Нормування відносних величин експериментальних перерізів іонізації на теоретичні дані, проведене при енергіях близьких до порогів іонізації у випадку повних перерізів, дає можливість отримати для них абсолютні значення (див. [34]). Подібне нормування на теоретичні дані відносних величин експериментальних перерізів іонізації при реєстрації іонних фрагментів певної маси, можна проводити при будь-яких енергіях. Воно теж дає можливість отримати абсолютні значення виміряних перерізів.

Таблиця 2.2 – Енергетичні характеристики молекулярних орбіталей молекули D-треоніну (у а.о.), розраховані у наближенні Хартрі-Фока

Номер МО	Енергія зв'язку МО	Кінетична енергія електронів МО
1	-20,608023	29,185609
2	-20,572055	29,189128
3	-20,533132	29,188859
4	-15,540555	22,116784
5	-11,379726	16,028523
6	-11,300001	16,026498
7	-11,282740	16,022537
8	-11,235498	16,018197
9	-1,458448	2,500252
10	-1,377582	2,476772
11	-1,349471	2,800320
12	-1,197409	1,736311
13	-1,042750	1,571665
14	-0,977247	1,498911
15	-0,861080	1,745447
16	-0,804775	1,715488
17	-0,732212	1,416918
18	-0,710049	1,363586
19	-0,685910	2,305755
20	-0,651402	1,537347
21	-0,627740	1,550044
22	-0,622586	1,641811
23	-0,608984	1,718832
24	-0,581063	1,661450
25	-0,563702	1,576187
26	-0,544702	1,481428
27	-0,535921	1,716143
28	-0,512111	1,748640
29	-0,470220	2,081115
30	-0,459940	2,096111
31	-0,438145	2,252401
32/HOMO	-0,402247	1,686782
33/LUMO	0,022365	0,076265

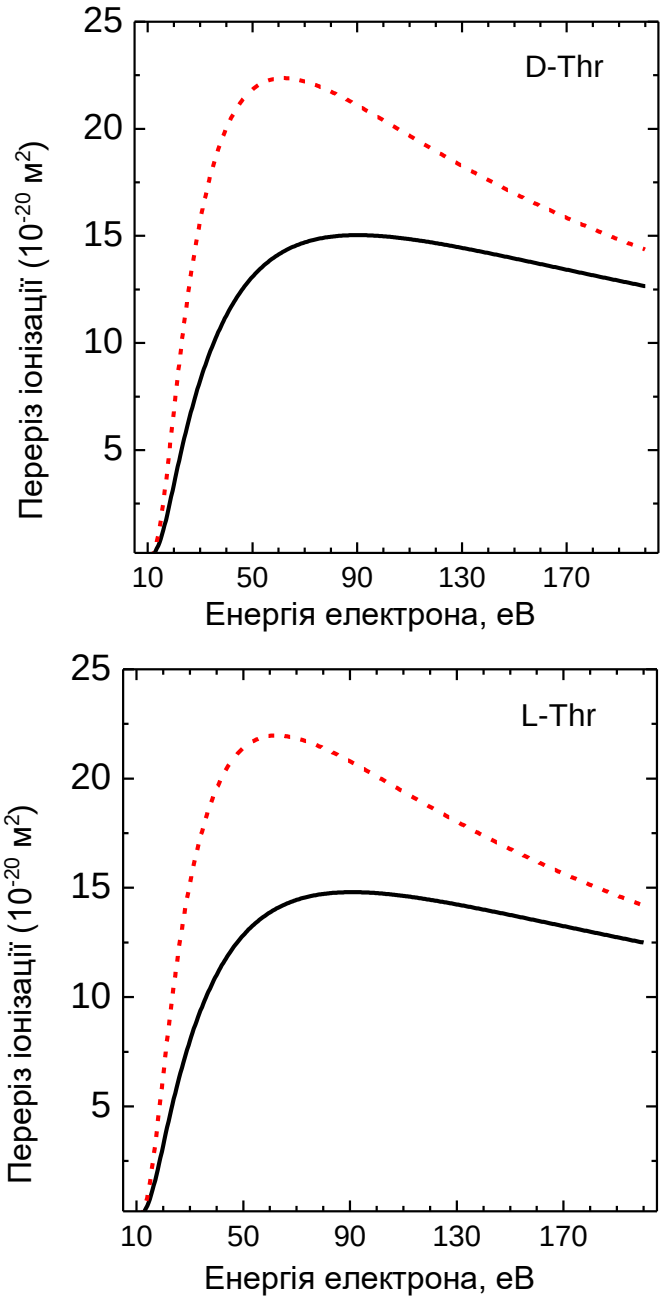


Рисунок 2.13 – Енергетичні залежності розрахованих сумарних перерізів однократної іонізації D- та L-форм молекул треоніну:
BEB-ХФ (——); Gryz-ХФ (- - -).

Для отримання абсолютних величин експериментальних перерізів, їх дані у відносних одиницях можна пронормувати на теоретичні значення (див. [10]). За відповідними трьома аналітичними виразами – 3 підгоночні параметри у BED- і BEB-наближеннях та 4 параметри у наближенні Гризінського – можна провести аналітичну апроксимацію цих абсолютних значень. Отримані параметри апроксимації можна впевнено використовувати у відповідних виразах для обчислення повних перерізів іонізації при проміжних і високих енергіях, для обчислення швидкостей іонізації цих молекул електронами.

Перерізи пружного розсіювання електрона на молекулі треоніну

Для опису потенціального, пружного, розсіювання електрона нами також було використано модель незалежних атомів (МНА) у двох наближеннях – без врахування інтерференційних доданків (проста сума перерізів розсіювання на атомах) та з їх врахуванням. Амплітуди розсіювання електрона на атомах водню, вуглецю, азоту, кисню, що складають молекулу треоніну, розраховуються за програмою ELSEPA [2, 3]. Загальний вигляд ДП у МНА-наближенні має такий вигляд:

$$\frac{d\sigma_{el}^{IAM}}{d\Omega} = \frac{d\sigma_{el}^{AR}}{d\Omega} + \sum_{m,n\neq m} \left[f_m(\theta,k)\cdot f_n^*(\theta,k) + g_m(\theta,k)\cdot g_n^*(\theta,k) \right] \frac{\sin(s\cdot r_{nm})}{s\cdot r_{nm}} \ .$$

Цей переріз складається з ДП у AR-наближенні (перший доданок), тобто сумарного перерізу розсіювання на кожному з атомів (це прямий доданок, який дає основний внесок у переріз):

$$\frac{d\sigma_{el}^{AR}}{d\Omega} = \sum_{m=1}^{N} \frac{d\sigma_{el,m}}{d\Omega}$$

та інтерференційного (непрямого) доданку:

$$\sum_{m,n\neq m} \left[f_m(\theta,k)\cdot f_n^*(\theta,k) + g_m(\theta,k)\cdot g_n^*(\theta,k) \right] \frac{\sin(s\cdot r_{nm})}{s\cdot r_{nm}} .$$

Тут θ, $f_m(\theta,k)$, $g_m(\theta,k)$ – кут розсіювання, прямі та спін-обертаючі амплітуди розсіювання на *m*-му атомі молекули, відповідно; $s = 2k\sin(\theta/2)$, $k = \sqrt{2E}$, де *E* – енергія електрона, що налітає, r_{nm} – відстань між *n*-м та *m*-м атомами (у атомних одиницях $h/2\pi = e = m_e = 1$). У табл. 3 наведено розраховані міжатомні відстані у молекулі треоніну.

Таблиця 2.3 – Матриця міжатомних відстаней для молекули треоніну (у Å)

№	Атом	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	C	0,0																
2	C	1,51	0,0															
3	C	2,48	1,53	0,0														
4	C	3,83	2,50	1,53	0,0													
5	H	3,29	2,01	2,55	2,42	0,0												
6	H	2,13	1,09	2,15	2,73	2,39	0,0											
7	H	2,71	2,15	1,09	2,15	3,56	2,48	0,0										
8	H	3,73	3,25	1,94	2,56	3,77	4,07	2,29	0,0									
9	H	4,63	3,45	2,15	1,09	3,40	3,72	2,48	2,38	0,0								
10	H	4,12	2,73	2,15	1,09	1,79	3,07	3,05	2,92	1,78	0,0							
11	H	4,12	2,73	2,15	1,09	2,74	2,50	2,48	3,54	1,78	1,78	0,0						
12	H	2,59	2,01	2,60	3,21	1,62	2,91	3,59	3,33	4,02	2,76	3,84	0,0					
13	H	2,01	3,35	4,03	5,45	5,26	3,59	3,74	5,05	6,10	5,95	5,60	4,55	0,0				
14	N	2,43	1,47	2,45	2,90	1,01	2,10	3,39	3,71	3,89	2,53	3,27	1,01	4,42	0,0			
15	O	1,21	2,36	3,25	4,58	3,63	3,15	3,66	4,06	5,34	4,65	5,03	2,44	2,44	2,66	0,0		
16	O	2,89	2,42	1,43	2,42	3,06	3,36	2,07	0,97	2,67	2,66	3,36	2,48	4,37	2,85	3,15	0,0	
17	O	1,34	2,47	3,17	4,54	4,43	2,65	2,92	4,43	5,24	5,06	4,65	3,92	0,97	3,66	2,21	3,73	0,0

Для молекули треоніну ДП розсіювання електрона у AR-підході буде дорівнювати таким сумам ДП на їх атомах C, H, N, O:

$$\frac{d\sigma_{e\ell}^{AR}}{d\Omega} = 4\frac{d\sigma_{e\ell,C}}{d\Omega} + 9\frac{d\sigma_{e\ell,H}}{d\Omega} + \frac{d\sigma_{e\ell,N}}{d\Omega} + 3\frac{d\sigma_{e\ell,O}}{d\Omega} \ .$$

При описі розсіювання електрона на молекулі у наближенні МНА поведінка та особливості ДП $d\sigma_{e\ell}^{IAM}/d\Omega$ будуть, у цілому, визначатися кутовими і енергетичними залежностями та їх особливостями – мінімумами та максимумами – ДП $d\sigma_{e\ell,m}/d\Omega$ розсіювання електрона на окремих атомах *m*. Вважаємо, що хороший опис розсіювання електрона на атомах молекули дозволить також добре описати його розсіювання на молекулі у МНА.

Інтегральний переріз пружного розсіювання $\sigma_{e\ell}^{AR}(E)$ можна визначити за оптичною теоремою. Для МНА ця теорема співпадає з наближенням AR. Використовуючи $\sin(sr_{nm})/sr_{nm}\big|_{\theta\to 0} \to 1$ та $\sin(\mathrm{sr_{nm}})/\mathrm{sr_{nm}}\big|_{\mathrm{r_{nm}}\to 0} \to 1$, маємо:

$$\sigma_{e\ell}^{AR}(E) = \frac{4\pi}{k}\,\mathrm{Im}\,F(\theta=0,k) = \frac{4\pi}{k}\sum_{m=1}^{N}\mathrm{Im}[f_m(\theta=0,k)] = \sum_{m=1}^{N}\sigma_{e\ell,m}(E)\ ,$$

де $F(\theta,E)$ загальна амплітуда розсіювання електрона молекулою.

Інтегральний переріз розсіювання електрона у AR-підході буде дорівнювати такій сумі перерізів розсіювання на атомах C, H, N, O:

$$\sigma_{e\ell}^{AR}(E) = 4\cdot\sigma_{e\ell,C}(E) + 9\cdot\sigma_{e\ell,H}(E) + \sigma_{e\ell,N}(E) + 3\cdot\sigma_{e\ell,O}(E)\ .$$

Зауважимо, що інтегральні перерізи передачі імпульсу $\sigma_{mom}^{AR}(E)$ та в'язкості $\sigma_{vis}^{AR}(E)$ у підході AR можна визначити за ДП $d\sigma_{el}^{AR}/d\Omega$ з використанням вагових функцій $(1-\cos\theta)$ та $\sin^2\theta$, відповідно.

Узагальнюючи, зазначимо, що при використанні підходу МНА у дослідженнях з розсіювання електрона на біомолекулах дуже суттєвим може бути вплив особливостей їх будови.

Диференціальні перерізи пружного розсіювання електрона молекулою треоніну

У роботі [35] диференціальний переріз пружного розсіювання електрона на молекулах треоніну та тирозину розглядали тільки у AR-наближенні (див. вище відповідні формули) з аналізом внеску у диференціальний переріз кожної групи однотипних атомів.

На рис. 2.14, 2.15 представлено співставлення диференціальних перерізів пружного розсіювання електронів на молекулі треоніну, розрахованих у наведених вище наближеннях AR та МНА. Енергії електронів лежать у діапазоні від 15 до 200 еВ.

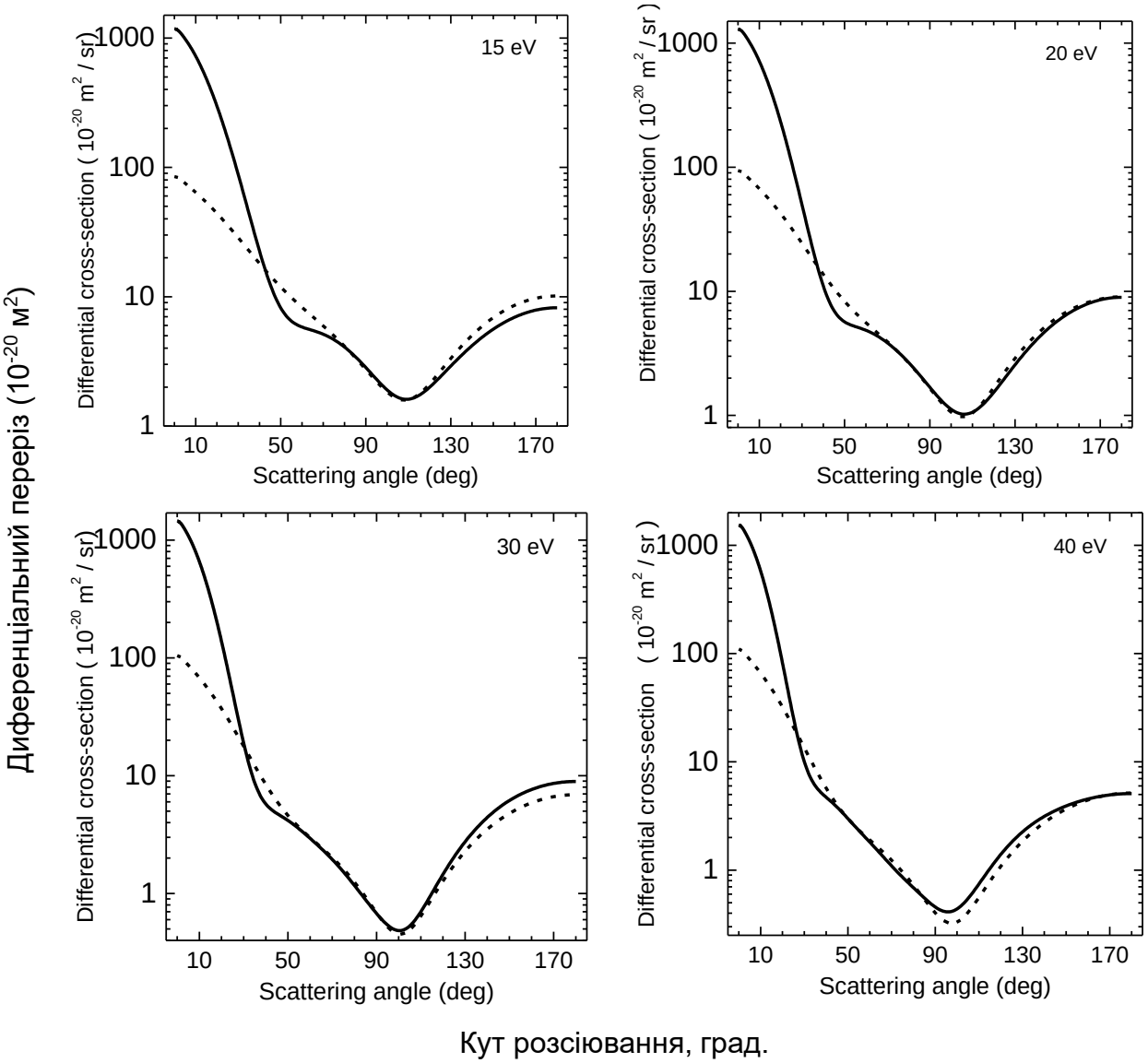


Рисунок 2.14 – Кутова залежність диференціальних перерізів пружного розсіювання електрона на молекулі D-Thr у МНА- (——) та AR- (-----) наближеннях при енергіях зіткнення 15, 20, 30 та 40 еВ.

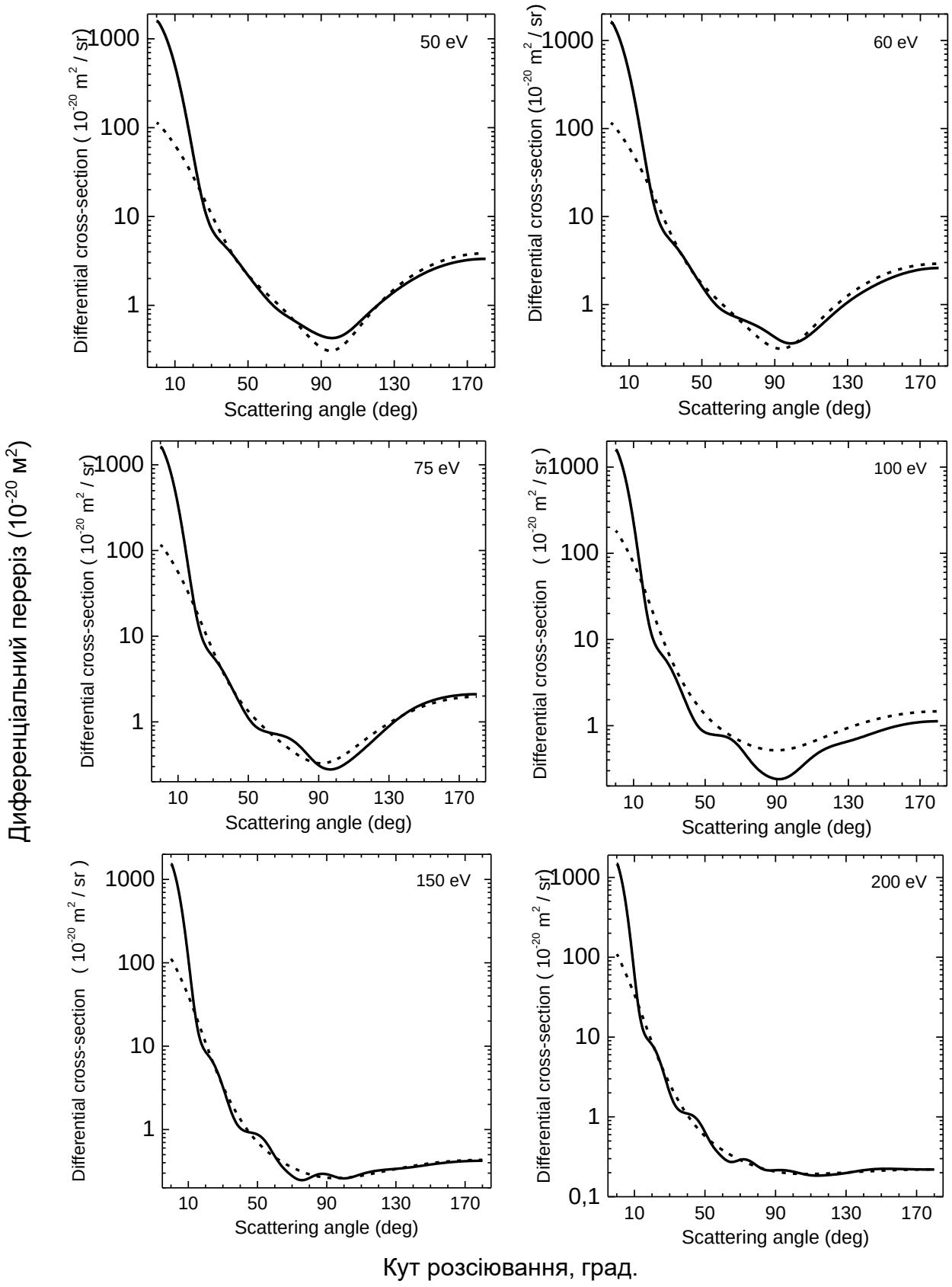


Рисунок 2.15 – Кутова залежність ДП пружного розсіювання електрона на молекулі D-Thr у МНА- (——) та AR- (-----) наближеннях при середніх та високих енергіях зіткнення 50, 60, 75, 100, 150, 200 еВ.

Як бачимо з рис. 2.14, 2.15, при енергіях 15–60 еВ МНА-ДП сильно відрізняються від AR-ДП у області малих кутів розсіювання вперед. Так, при 15 еВ така відмінність складає до 75°, а при 60 еВ – до ~25°. З ростом енергії електрона така відмінність у перерізах поширюється на весь діапазон кутів.

Найбільша відмінність між ДП для цих двох наближень спостерігається при енергіях 100, 150 та 200 еВ. В області великих кутів розсіювання до 130° МНА-ДП характеризується певною кутовою структурою. Це свідчить про прояв внеску інтерференційних доданків у переріз – інтерференції амплітуд розсіювання електрона різними атомами молекули треоніну.

Інтегральні перерізи пружного розсіювання електрона

На рис. 2.16 представлені інтегральні перерізи пружного розсіювання $\sigma_{e\ell}^{Ad}(E)$, а на рис. 2.17 – інтегральні перерізи передачі імпульсу $\sigma_{mom}^{Ad}(E)$, розраховані у AR-наближенні для процесу пружного розсіювання електрона на молекулі треоніну. Для обох перерізів показано інтегральні сумарні перерізи розсіювання електрона однотипними атомами молекули – 4 атомами вуглецю, 9 атомами водню, 1 атомом азоту та 3 атомами кисню.

Таке співставлення показує внески у відповідні загальні перерізи від цих атомів молекули треоніну. Бачимо, що головний внесок у перерізи $\sigma_{e\ell}^{Ad}(E)$ та $\sigma_{mom}^{Ad}(E)$ до 15 еВ є від атомів водню – $9\sigma_{e\ell,H}(E)$. Вище цієї енергії головним є внесок від чотирьох атомів вуглецю [36].

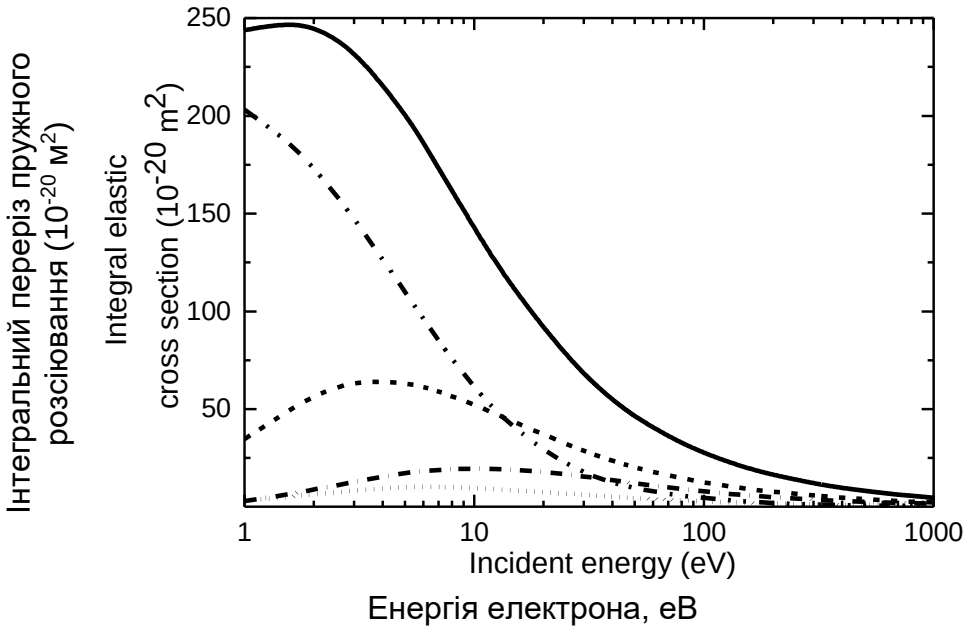


Рисунок 2.16 – Інтегральні перерізи пружного розсіювання для процесу розсіювання e + D-Thr, розраховані у AR-наближенні (——).
Сумарні інтегральні перерізи розсіювання електрона атомами C, H, N, O: $4\sigma_{e\ell,C}$ (- - -), $9\sigma_{e\ell,H}$ (– · · – · · –), $\sigma_{e\ell,N}$ (·····), $3\sigma_{e\ell,O}$ (– · – · –).

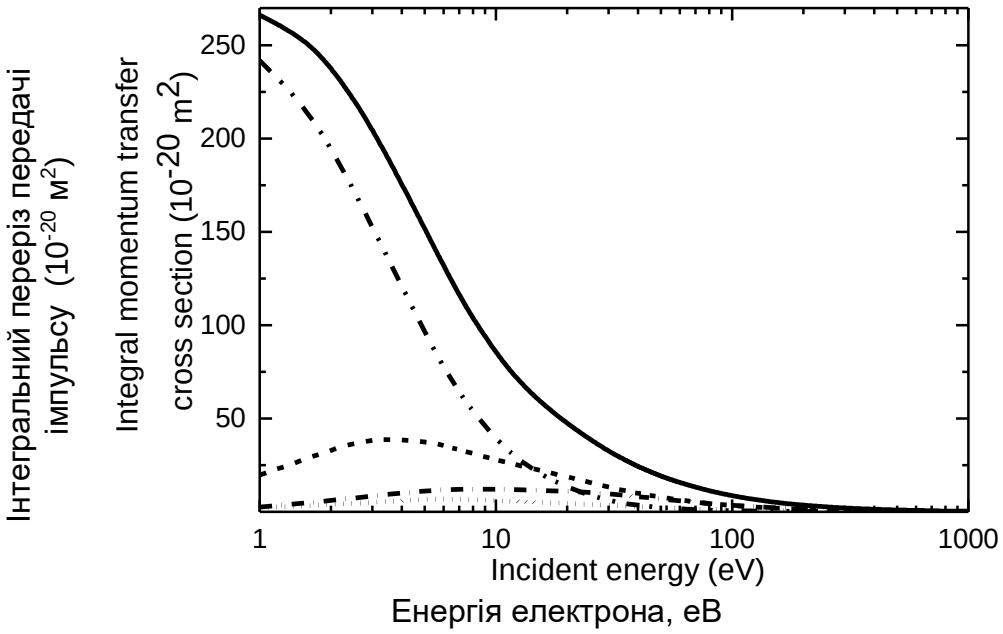
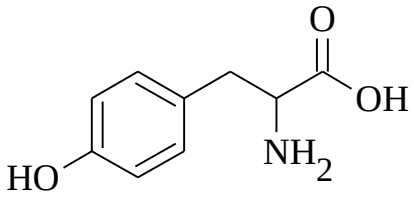


Рисунок 2.17 – Інтегральні перерізи пружного та передачі імпульсу для процесу розсіювання e + D-Thr, розраховані у AR-наближенні (——). Сумарні інтегральні перерізи розсіювання електрона атомами C, H, N, O: $4\sigma_{e\ell,C}$ (- - -), $9\sigma_{e\ell,H}$ (– · · – · · –), $\sigma_{e\ell,N}$ (·····), $3\sigma_{e\ell,O}$ (– · – · –).

2.2 Молекула тирозину

Тирозин ($C_9H_{11}NO_3$) є однією з 20 стандартних амінокислот, які використовуються клітинами для синтезу білків [37] і входить до складу білків усіх відомих живих організмів. Тирозин також входить до складу ферментів, у багатьох з них тирозин відіграє ключову роль в ферментативній активності. За будовою це ароматична альфа-амінокислота, яка має фенольну гідроксильну групу в пара-положенні бензольного кільця:



Слід зазначити, що ця амінокислота чутлива навіть до дії світла, отже, білки, що містять тирозин, можуть перетворюватися в різні продукти розпаду за допомогою кількох різних механізмів, включаючи вплив енергії з низьким рівнем та фотоіонізацію [38].

Продукти деградації тирозину можуть змінити фізичні та хімічні властивості білків [39, 40] і, як наслідок, спричинити різні захворювання. З іншого боку, тирозин відіграє важливу роль у процесах переносу заряду в біологічних системах [41–43]. Ці процеси також можуть бути порушені внаслідок деградації вказаної амінокислоти. Регуляція клітинних функцій при багатьох захворюваннях, включаючи рак, може бути порушена через деградацію тирозину, оскільки в цьому регулюванні беруть участь рецепторні білкові тирозинкінази [44, 45]. Було висловлено припущення, що реакція розщеплення тирозину може мати значення для індукованої світлом інактивації, агрегації, фрагментації або імуногенності білкової терапії [38]. Однак потенційна роль руйнування тирозину як причинного фактора захворювання людини залишається в основному недостатньо визначеною.

На даний час експериментальні дослідження з молекулою тирозину продемонстрували роль електронів в індукованому радіацією пошкодженні

біологічно важливих молекул та функціональності біологічно-окислювально-відновної системи (див. [46–48] та посилання у них).

2.2.1 Мас-спектри молекули треоніну при різних дозах опромінення

Нами було досліджено фрагментацію молекули тирозину низько- (<100 еВ) та високо- (11,5 МеВ) енергетичними електронами. Це дозволило не тільки ідентифікувати хімічний склад утворених катіонів, але й прослідкувати динаміку структурних змін у досліджуваній молекулі залежно від поглинутої дози опромінення.

Рисунок 2.18 ілюструє мас-спектр молекули тирозину, виміряний у діапазоні мас m/z=10–80 при енергії електронів 70 еВ)доза опромінення – 0 кГр). Він демонструє досить хорошу кореляцію з аналогічним спектром з бази даних Національного Інституту Стандартів США (NIST) [49], характеризуючись доволі багатою картиною фрагментації вихідної молекули, при цьому основний канал дисоціації призводить до появи яскравого домінуючого піка при m/z=107, елементний склад якого відповідає $C_7H_7O^+$. Інші найбільш виражені піки іонних фрагментів розташовані на ділянках m/z<20, m/z=27–45, m/z=91–99, m/z=106–125 та m/z=131–142 з яскравим домінуючим піком при m/z=107. Загалом мас-спектр молекули тирозину відрізняється від спектрів досліджених нами аліфатичних амінокислот і схожий за структурою з мас-спектром іншої ароматичної амінокислоти – триптофану (див., наприклад, нашу роботу[36]).

Іншим цікавим фактом є те, що виміряний нами мас-спектр тирозину демонструє пік при m/z=181, який відповідає виходу молекулярного іона $C_9H_{11}NO_3^+$. Така картина не характерна для більшості амінокислот, де "материнська" молекула відразу розпадається під час зіткнення з електроном, що обумовлено електронно-резонансною стабілізацією ароматичного кільця.

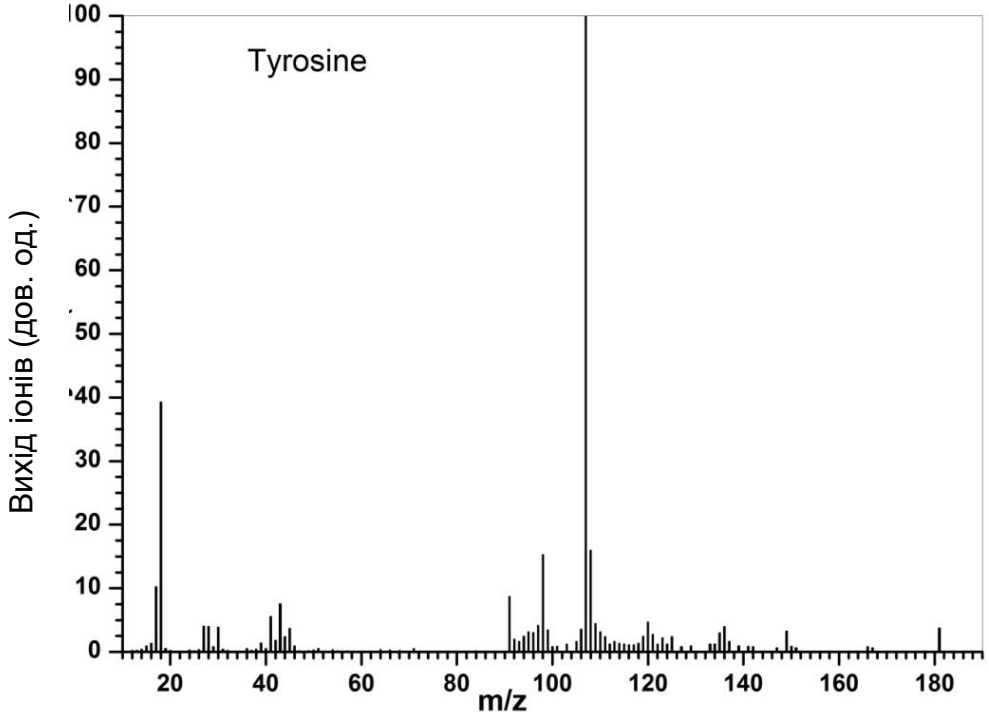


Рисунок 2.18 – Мас-спектр молекули тирозину при енергії електронів 70 еВ (доза опромінення – 0 кГр)

Нами, у відповідності до мети та завдань даного дослідження, були також виміряні мас-спектри молекул тирозину, опромінених дозами 5 та 20 кГр. Вказані спектри наведені на рис. 2.19 та 2.20, відповідно, для тих діапазонів мас, де спостерігається більш виражена структура, зумовлена утворенням іонних фрагментів. Методика вимірювання мас-спектрів опромінених молекул тирозину не відрізнялася від методики досліджень неопроміненого тирозину.

Вивчення динаміки виходів іонних фрагментів процесу дисоціації вихідної молекули тирозину електронним ударом при вказаних вище дозах опромінення дозволило зробити висновок, що мас-спектри неопроміненого та опромінених зразків мають, загалом, подібний вигляд, але інтенсивності ряду піків фрагментів суттєво відрізняються.

Найбільш помітні зміни інтенсивності спостерігаються для піка іона масою m/z=108. Оскільки маса цього іона більша за домінуючий пік на 1 а.о.м., необхідно визначити внесок першого ізотопного іона $C^{13}C_6H_7O^+$ у цей пік. Він становить ~6,6% від піка з m/z=107, при цьому повна інтенсивність піка з m/z=108 складає 12,9% [13]. Таким чином, майже половину виходу іонів з m/z=108 для неопромінених молекул тирозину становить $C_7H_8O^+$, що формується за рахунок міграції атома водню до β-вуглецю вихідної молекули. Таке переміщення призводить до утворення параметилфенолу (інша назва – паракрезол) і можливе за рахунок атомів водню аміно-, або карбоксильної групи. Розташування цих груп у просторі впливає як на можливість, так і на швидкість переносу атома водню, що у свою чергу впливає на частку $C_7H_8O^+$ у загальному виході іонів з m/z=108.

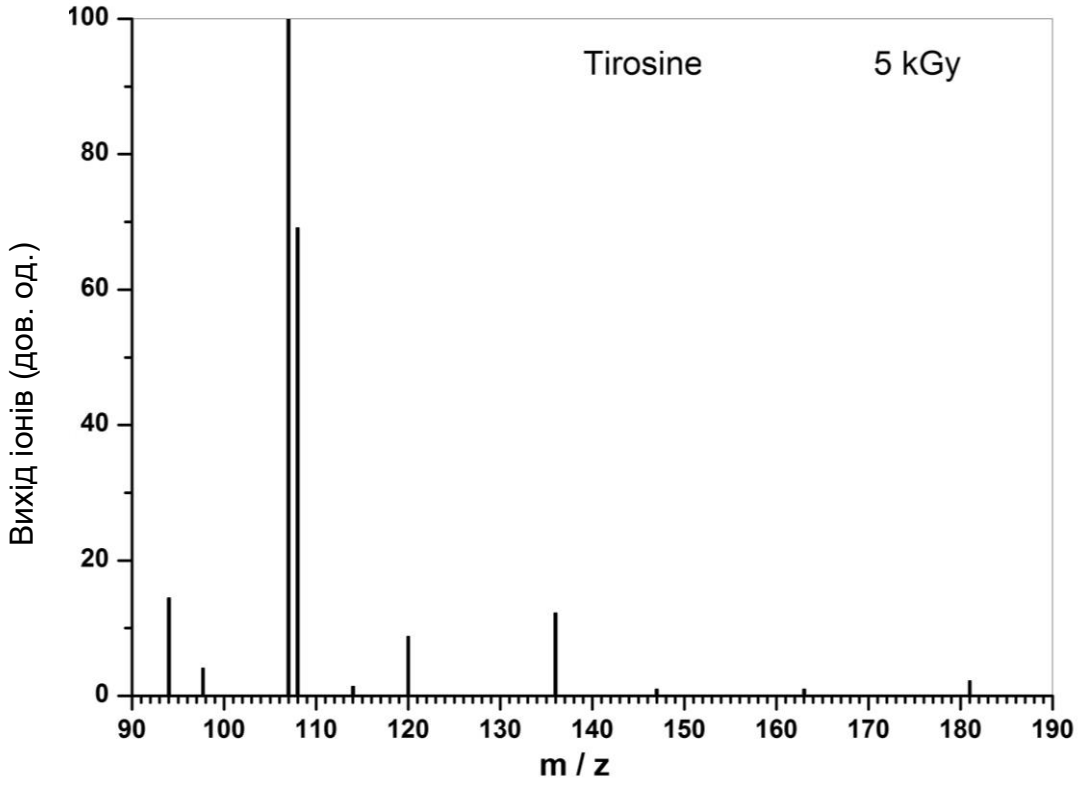


Рисунок 2.19 – Мас-спектр молекули тирозину при енергії електронів 11,5 МеВ (доза опромінення – 5 кГр)

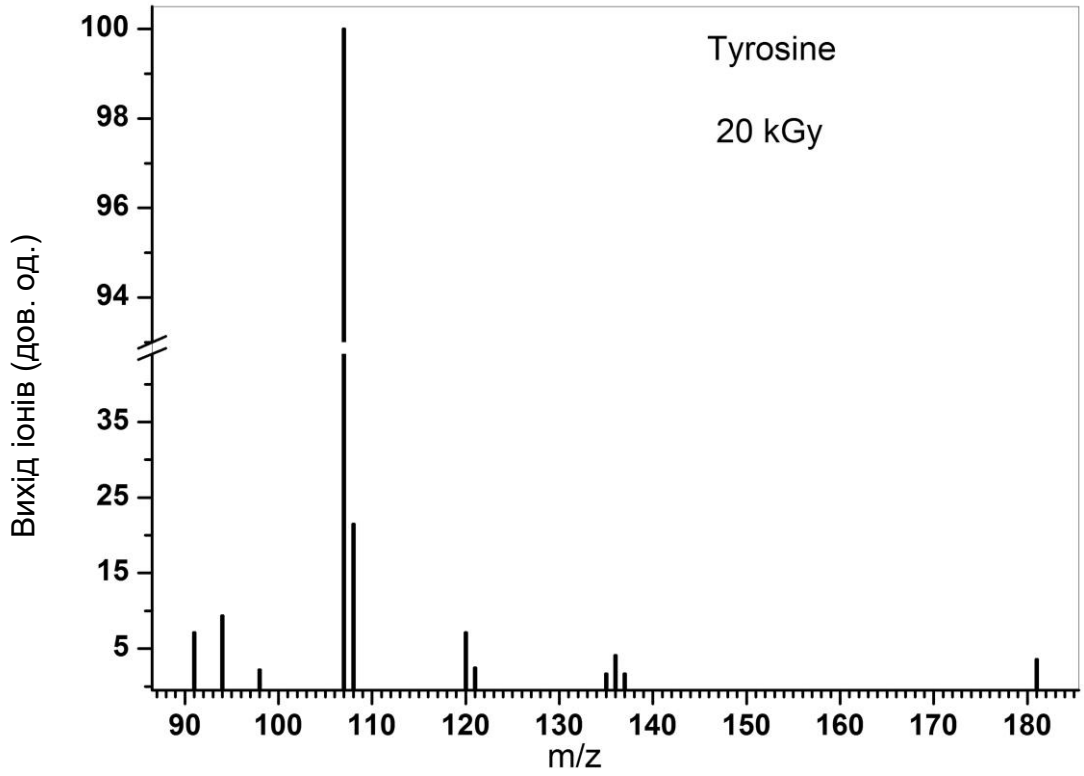
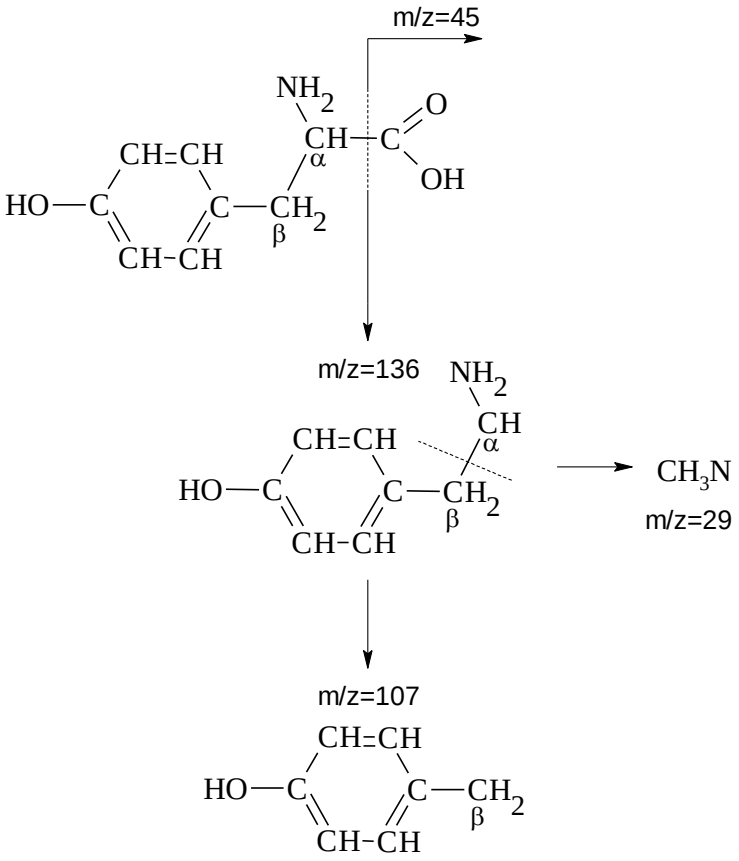


Рисунок 2.20 – Мас-спектр молекули тирозину при енергії електронів 11,5 МеВ (доза опромінення – 20 кГр).

На виміряних нами спектрах тирозину при дозі опромінення 5 кГр спостерігається значне збільшення інтенсивності піка масою m/z=108, що обумовлено збільшенням частки катіонів паракрезолу, тобто суттєвим збільшенням ймовірності переносу атома водню до β-вуглецю. З іншого боку, збільшення дози опромінення до 20 кГр не змінює інтенсивність цього піку. З цих даних випливає, що найбільш сприятливі умови для трансферу атома водню створюються при невисокій дозі опромінення. Таким чином можна припустити, що при дозі опромінення близько 5 кГр відбувається зміна просторового положення функціональних груп молекули тирозину.

Також спостерігається незначна зміна інтенсивності виходу іона масою m/z=136. Він утворюється в результаті реакції декарбоксилювання, що характерна для всіх амінокислот і відповідає іону $C_8H_{11}NO^+$. Збільшення дози опромінення несуттєво зменшує вихід іонів такого складу. Можна припустити, що частина іонів $C_8H_{11}NO^+$ (m/z=136) розпадається з утворенням пари фрагментів C_7H_7O (m/z=107) і CH_3N (m/z=29) за схемою:



Позитивний заряд при такому перебігу ступеневої дисоціації залишається на фрагменті з більшою масою, збільшуючи інтенсивність основного піку мас-спектра. Зміни виходу інших продуктів розпаду материнської молекули після опромінення електронами високих енергій несуттєві і знаходяться в межах похибки ±2 %.

В цілому, опромінення високоенергетичними електронами не призводить до появи нових піків у спектрі. Відбувається незначний перерозподіл інтенсивностей виходу іонів/каналів дисоціативної іонізації, що свідчить про високу стійкість молекул тирозину до опромінення електронами високих енергій.

2.2.2 Енергетичні залежності виходу фрагментів молекули тирозину

Як згадувалося вище, спектр мас катіонів тирозину відрізняється від спектрів інших досліджуваних нами амінокислот [21]. У нього мало слабких серій фрагментів, і, наприклад, не спостерігаються інтенсивні піки масового спектру в області мас m/z=27–30, хоча фрагменти цих мас часто присутні в мас-спектрах таких амінокислот, як глютамін, аланін, триптофан та ін. Щоби пояснити цю різницю, ми звернули увагу на енергію іонізації молекули та порівняли її з енергією появи фрагмента, що утворюється при дії низько енергетичних електронів.

Варто згадати, що амінокислоти з ароматичними радикалами в якості бічного ланцюга мають менші енергії іонізації, ніж інші амінокислоти [49, 50]. Дійсно, потенціал іонізації тирозину складає 7,94 еВ, тоді як, скажімо, для триптофану він становить 8,3 еВ, тобто енергія активації тирозину для фрагментації низькоенергетичними електронами навіть менша, ніж у триптофану [51] .

Нами були виміряні виходи найбільш виражених у мас-спектрі іонних фрагментів реакції дисоціативної іонізації молекули тирозину електронним ударом з масами m/z=18, 28, 39, 44, 64, 91 та 107 (див. рис. 2.21–2.23).

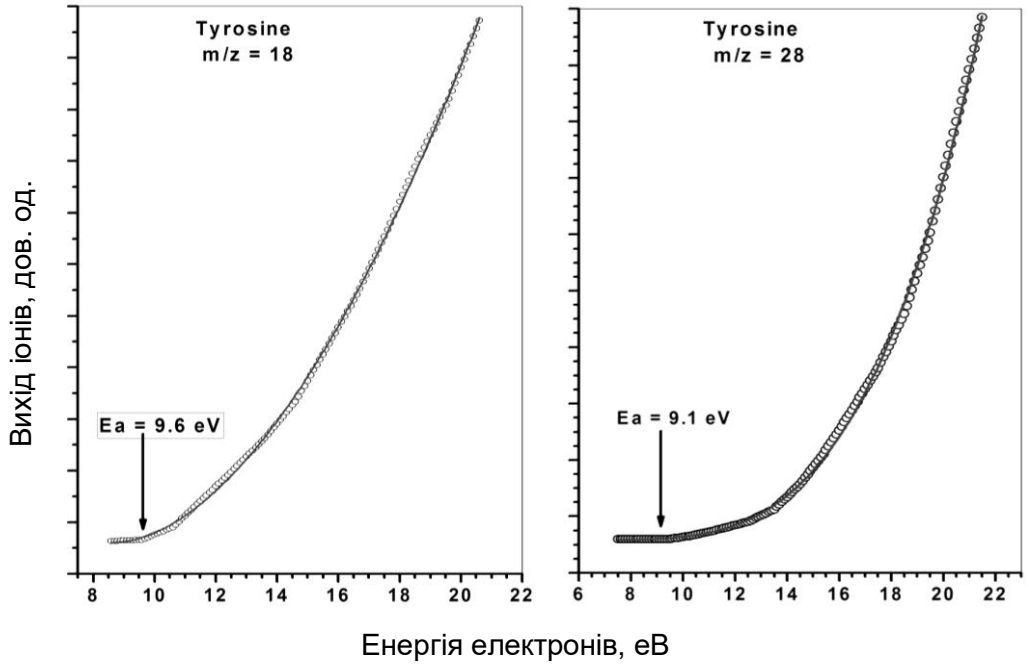


Рисунок 2.21 – Початкові ділянки функцій виходів іонних фрагментів масами m/z=18 та 28. Точки – дані експерименту, суцільні лінії – результат підгонки за методом найменших квадратів (алгоритм Маркварда – Левенберга).

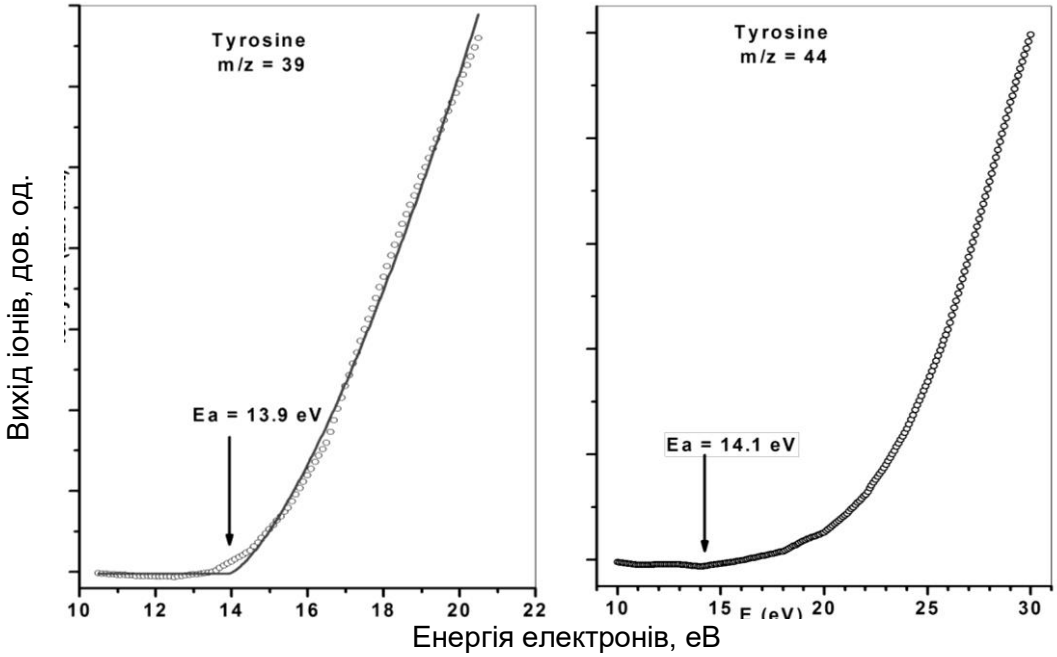


Рисунок 2.22 – Початкові ділянки функцій виходів іонних фрагментів масами m/z= 39 та 44. Точки – дані експерименту, суцільні лінії – результат підгонки за методом найменших квадратів (алгоритм Маркварда – Левенберга).

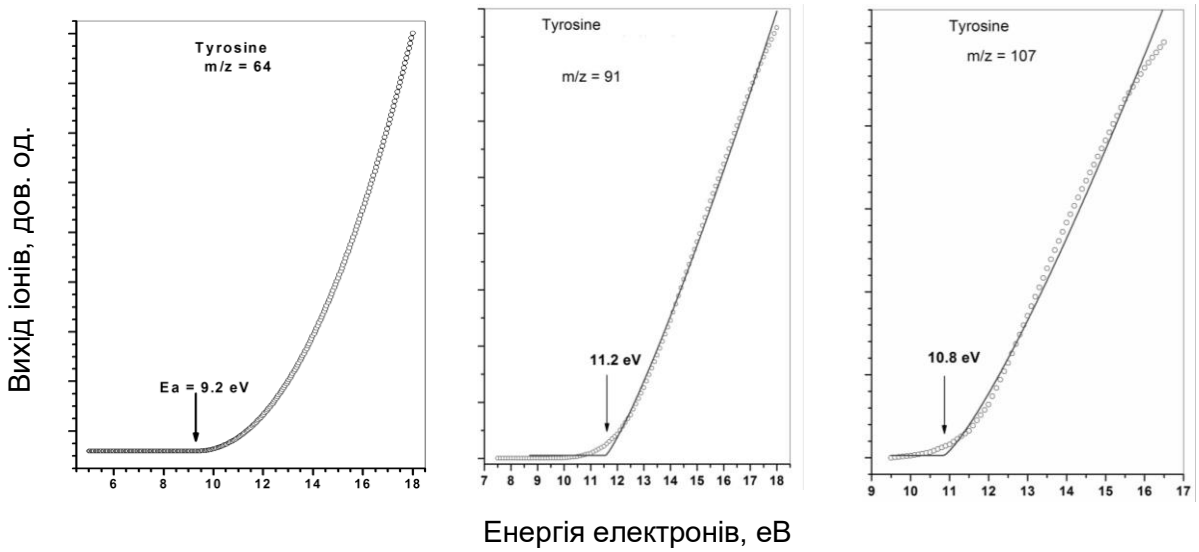


Рисунок 2.23 – Початкові ділянки функцій виходів іонних фрагментів масами m/z=64, 91 та 107. Точки – дані експерименту, суцільні лінії – результат підгонки за методом найменших квадратів (алгоритм Маркварда – Левенберга).

Як зазначалося вище, експериментальні величини потенціалів (енергій) появи вказаних фрагментів були визначені підгонкою за методом найменших квадратів (алгоритм Маркварда – Левенберга) [8].

У таблиці 2.4 наведені експериментальні енергії появи основних фрагментів молекули тирозину, що утворюються внаслідок дії електронів з низькою енергією. Результати, представлені в таблиці 2.4, показують, що енергія появи переважної більшості катіонів вища, ніж енергія іонізації молекули тирозину.

Звернімо увагу на канал утворення фрагмента m/z=92, який є досить складним, оскільки вимагає розриву зв’язків С – С та ОН:

$$C_9H_{11}NO_3 + e \rightarrow C_6H_4O^+ + (C_3H_6NO_2^+ H)^- + e.$$

Таблиця 2.4 – Потенціали появи основних фрагментів молекули тирозину.

Маса, m/z	Позитивно заряджений фрагмент	Комплементарний фрагмент	Потенціал появи, еВ
107	C_7H_7O	$C_2H_4NO_2^-$ $C_2H_4NO_2$	10,8
91	C_6H_3O	$C_3H_6NO_2^- + 2H$	11,2
64	C_5H_4	C_2H_3O	9,2
64	C_5H_4	$C_4H_7NO_3$	9,2
44	CO_2	$C_8H_{11}NO^-$	14,1
39	C_3H_3	$C_6H_8NO_3^-$	13,9
28	CH_2N	$C_8H_9O_3^-$	9,1
18	CH_4***	C_6H_3O	9,6
18	H_2O	C_8H_9NO+CO	9,6

Основний шлях фрагментації молекули тирозину, подібно до інших ароматичних амінокислот, проходить через розщеплення зв’язку C_α–C_β з усуненням катіонного фрагмента бічного ланцюга [52]. Цей тип фрагментації обумовлений HOMO, яка, очевидно, пов'язана з π-орбіталлю ароматичної частини тирозину. Це твердження підтверджується енергіями

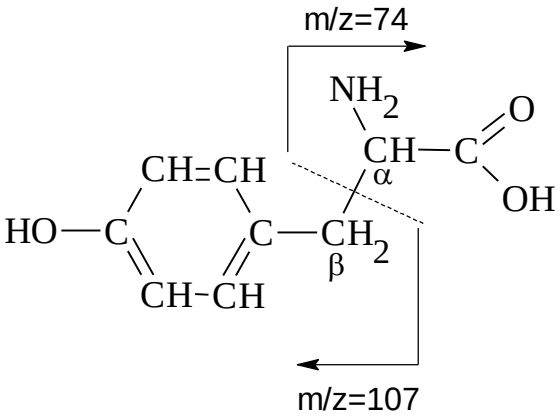
вертикальної іонізації, розрахованими для тирозину та фенолу: різниця становить близько 0,2 еВ [53].

Молекула тирозину має помітну вибірковість дисоціації молекулярних іонів щодо інших ароматичних амінокислот [54]. Інтенсивність іонів-фрагментів у експериментальному мас-спектрі не сягає навіть 20% від інтенсивності основного піку [49]. Особливо цікавим є порівняння цього спектру з мас-спектром молекули фенілаланіну, оскільки ця молекула має подібну структуру, за винятком нестачі гідроксилу у пара-положенні. Ймовірно, ця група ОН робить бічний ланцюг тирозину здатним ефективніше утримувати позитивний заряд завдяки ефекту донора електронів і, крім того, внутрішньо-молекулярний водневий зв'язок між аміногрупою та киснем карбоксильної групи також робить додатковий фрагмент зі структурою гліцину більш стабільним.

Отже, можна дійти висновку, що основний канал дисоціації молекули іонізованого тирозину виглядає так:

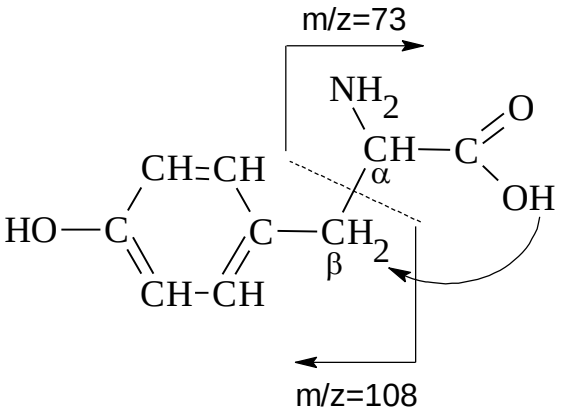
$$C_9H_{11}NO_3 + e \rightarrow C_7H_7O^+ + C_2H_4NO_2{}^0 + 2e,$$

Однак утворення домінуючого фрагмента $C_7H_7O^+$ масою m/z=107 також може відбуватися через утворення іонної пари за відсутності інших конкуруючих шляхів фрагментації. Експериментально виміряна нами енергія появи цього фрагмента становить 10,8±0,2 еВ. Схематично цей процес можна відобразити так:



Внаслідок стабілізації позитивного заряду ароматичною частиною ланцюжку молекули вихід комплементарного іона з m/z= 74 практично відсутній.

Водневий зв'язок у молекулі тирозину був ретельно проаналізований у роботі [55], і він відіграє головну роль у перенесенні протона, що викликає гасіння флуоресценції. Автори [55] спостерігали перенесення протона від карбоксильної та аміногруп до атомів вуглецю фенольного кільця. Цей механізм може бути визначальним для появи іона масою m/z=108. Інтенсивність цього піка (12,9%) вище, ніж першого ізотопного піка ($C^{13}C_6H_7O$, приблизно 8%), тому третя частина піка m/z=108 обумовлена виходом іона $C_7H_8O^+$, утвореним завдяки перенесенню протона. Механізм утворення фрагмента з масою m/z=108 та комплементарного йому іона масою m/z=73 можна зобразити так:



Про внутрішньо-молекулярне перенесення протона також свідчить наявність піка фрагмента m/z=18 у експериментально виміряному мас-спектрі. Цей пік може завдячувати іону води, який утворюється при з'єднанні гідроксилу з H^+. Відщеплення ОН-групи з будь-якої позиції у вихідній молекулі призводить до утворення комплементарного фрагмента з m/z=164. Низькі значення інтенсивностей піків цих іонів у мас-спектрі свідчать про незначну ймовірність перебігу такого процесу.

У випадку тирозину важливість переносу протонів ілюструється також піками низької інтенсивності фрагментів масами m/z=28, m/z=29 та m/z=30.

Ми визначили ці фрагменти як CH_2N^+, CH_3N^+ та CH_4N^+, відповідно. Механізм утворення фрагмента CH_3N^+ полягає у розриві двох скелетних зв'язків α–атома вуглецю. Вихід цього іона менший, ніж спостерігається для іона CH_2N^+ з m/z=28, який може утворитися після відщеплення атома водню і іона CH_4N^+ з m/z=30, для утворення якого потрібно приєднання атома водню до фрагмента CH_3N^+. Інтенсивність вищезазначених піків є низькою, і це зумовлює суттєву відмінність мас-спектра тирозину від спектрів інших амінокислот [21]. Формування фрагмента m/z=28 безпосередньо з материнської молекули тирозину є більш ймовірним, оскільки його енергія появи менша, ніж для фрагмента m/z=29, а його стабільність є вищою [56].

Результати нашого дослідження демонструють утворення фрагментів масою m/z=39. Очевидно, що канали утворення цього фрагмента, склад якого відповідає формулі C_3H_3, пов'язані з розривом ароматичного кільця під дією іонізуючого випромінювання (електронів), при цьому енергія електронів повинна перевищувати 14 еВ.

2.2.3 Теоретичні дослідження характеристик взаємодії електрона з молекулою тирозину у процесах іонізації та пружного розсіювання

Як і у випадку молекули треоніну, для оцінки сумарних за молекулярними орбіталями перерізів однократної іонізації молекули тирозину нами було застосовано дипольну модель парних зіткнень Binary-Encounter-Dipole (BED), модель Бете парних зіткнень (BEB) [22–24] і класичне наближення Гризінського (Gryz) [25]. Основні формули, які були при цьому використані, наведені у розділі 2.1.4.

Перерізи однократної іонізації молекул тирозину електронним ударом

Нами у прямому експерименті було виміряно переріз однократної іонізації материнської молекули тирозину. На рис. 2.24 наведено енергетичну залежність перерізу однократної іонізації молекули тирозину у діапазоні енергій електронів від 0 до 70 еВ. Похибка вимірювання перерізу не перевищувала 40%. Величина порогу іонізації молекули, визначена з застосуванням методу найменших квадратів за алгоритмом Марквардa-Левенберга (див. [8]), склала 8,6±0,1 еВ. Розрахунок у роботі [56] дав значення, близьке до цієї величини – 7,94 еВ.

Нижче наведено розрахунки перерізів процесу однократної іонізації молекули амінокислоти тирозину $C_9H_{11}NO_3$ (Tyr, m/z=181) електронним ударом. Розрахунки перерізів проведено за аналітичними виразами, що використовують у відомих наближеннях – Binary-Encounter-Bethe (BEB) та Гризінського (Gryz) [22–25].

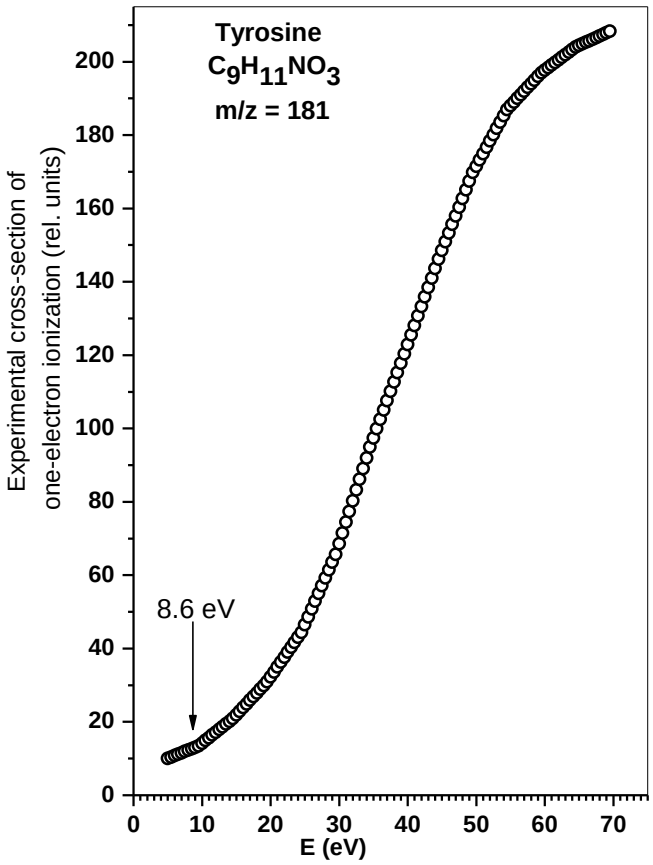


Рисунок 2.24 – Енергетична залежність експериментально виміряного перерізу однократної іонізації молекули тирозину. Стрілка вказує на поріг іонізації.

Енергетичні характеристики МО молекули тирозину – енергії зв'язку B та середні кінетичні енергії електронів U (див. нижче табл. 2.5) – були розраховані у методі Хартрі-Фока (ХФ) (HF/aug-cc-pVTZ) та за методами теорії функціоналу густини (ТФГ) за допомогою програмного комплексу GAUSSIAN (version 09 Rev. E.01) [26]. За енергією зв'язку B^{HOMO} МО проведено оцінку потенціалів іонізації молекул – $I(\mathrm{M})=-B^{HOMO}$ (теорема Купманса). Для розрахованих D-, L-, Мета-форм молекули тирозину вони становлять (у еВ): метод ХФ D-Tyr – 8,8037; L-Tyr – 9,0596; Meta-Tyr – 9,2127; метод ТФГ D-Tyr – 6,3383; L-Tyr – 6,8238; Meta-Tyr – 6,8645. Бачимо, що близькими до експериментального значення 8,6±0,1 еВ є потенціали іонізації, розраховані у ХФ-методі. Розрахунки порогів за характеристиками МО методами ТФГ дали на ~2 еВ менші величини. У роботі [57] у випадку молекул глутаміну та глутамінової кислоти значення HOMO-ХФ на 4 еВ більше за величину HOMO-ТФГ (див. також [58]). Нагадаємо тут, що розрахунок потенціалу іонізації у адіабатичному наближенні, тобто за різницею повних енергій основних станів молекули та її катіона, дає більш точне значення (див., наприклад [57, 58]). Але ці адіабатичні величини не можна використати у розрахунках перерізів іонізації.

У табл. 2.5 наведено енергетичні характеристики молекулярних орбіталей D-, L-форм молекул тирозину, розраховані у наближенні ХФ та ТФГ. Такі характеристики використовуються у розрахунках перерізів іонізації. Це – характеристики 35 молекулярних орбіталей вказаних форм молекули тирозину, з енергіями зв'язку меншими за ~10 а.о. (~270 еВ). Бачимо, що різниця між однотипними величинами D- і L-форм даної молекули, розрахованими у даному підході, невелика. Більшою є різниця між величинами, отриманими у різних підходах. Тому поведінка перерізів іонізації цих форм молекули, розрахована у даному підході, може бути дуже схожою, а величини перерізів – близькі.

За характеристиками цих МО нами у вказаних наближеннях BEB та Gryz були розраховані перерізи однократної іонізації орбіталей молекули тирозину електронним ударом та отримані сумарні перерізи (від порогів B^{HOMO} до 200 еВ). Ці перерізи наведено на рис. 2.25 та 2.26.

Зі вказаних рисунків видно, що розраховані перерізи іонізації обох форм молекули тирозину дійсно мають схожі енергетичні поведінки та близькі величини. Переріз іонізації D-форми цієї молекули дещо більший за переріз L-форми. Бачимо також, що переріз у наближенні Gryz більш швидко зростає у порівнянні з більш повільним ростом перерізу у наближенні BEB. В кожному з наближень, перерізи з МО розрахованими за методами ТФГ більш швидко зростають ніж перерізи з МО за методом ХФ. У максимумах перерізи характеризуються такими величинами (у од. 10^{-20} м^2):

D-форма – BEB-ХФ – 24,48 при 83,5 еВ, BEB-ТФГ – 41,96 при 66,5 еВ, Gryz-ХФ – 35,56 при 58,5 еВ, Gryz-ТФГ – 69,62 при 41,5 еВ;

L-форма – BEB-ХФ – 23,85 при 84,5 еВ, BEB-ТФГ – 40,68 при 68,0 еВ, Gryz-ХФ – 34,57 при 59,5 еВ, Gryz-ТФГ – 67,19 при 42,5 еВ.

Таблиця 2.5 – Енергетичні характеристики молекулярних орбіталей (МО) D- та L-тирозину (у а.о.), розраховані у методах Хартрі-Фока та теорії функціонала густини.

Номер МО	D-тирозин				L-тирозин			
	ХФ		ТФГ		ХФ		ТФГ	
	Енергія зв'язку МО *B*	Середня кінетична енергія електронів МО *U*	Енергія зв'язку МО *B*	Середня кінетична енергія електронів МО *U*	Енергія зв'язку МО *B*	Середня кінетична енергія електронів МО *U*	Енергія зв'язку МО *B*	Середня кінетична енергія електронів МО *U*
1	-1,455716	2,494312	-1,110055	2,546373	-1,464141	2,502768	-1,117142	2,555089
2	-1,399350	2,536578	-1,061500	2,586223	-1,408836	2,529876	-1,070047	2,577360
3	-1,350696	2,790221	-1,018804	2,859047	-1,357686	2,798975	-1,025067	2,864723
4	-1,195317	1,683238	-0,898751	1,751716	-1,208573	1,615213	-0,910840	1,679687
5	-1,157414	1,507904	-0,865268	1,557160	-1,166291	1,552603	-0,873543	1,601267
6	-1,056699	1,551785	-0,787647	1,610372	-1,060316	1,584486	-0,790318	1,644370
7	-1,023336	1,542335	-0,757739	1,600901	-1,035687	1,558122	-0,768601	1,616147
8	-0,982055	1,712426	-0,730410	1,792763	-0,996032	1,665550	-0,742757	1,736920
9	-0,911410	1,627035	-0,681130	1,713867	-0,914624	1,680936	-0,684195	1,782072
10	-0,846100	1,414077	-0,625616	1,459195	-0,855512	1,423949	-0,634428	1,483421
11	-0,822158	1,752098	-0,617685	1,836929	-0,828469	1,813036	-0,624287	1,858260
12	-0,794976	1,640669	-0,593764	1,658919	-0,805098	1,564139	-0,600548	1,586267
13	-0,736847	1,499061	-0,555322	1,486207	-0,743772	1,494358	-0,561898	1,509762
14	-0,716053	1,508178	-0,532446	1,395129	-0,731234	1,387722	-0,544529	1,317722
15	-0,696696	1,989132	-0,507616	1,417204	-0,693403	2,237424	-0,500546	1,409133
16	-0,679544	1,448078	-0,492298	1,761599	-0,679497	1,446958	-0,494359	1,488183
17	-0,659120	1,511819	-0,481625	1,707293	-0,669857	1,470395	-0,485626	2,317518
18	-0,653765	1,478663	-0,477575	1,688958	-0,647347	1,576635	-0,468581	1,580241
19	-0,635612	1,514815	-0,459219	1,466553	-0,636100	1,539823	-0,465361	1,453233
20	-0,627933	1,737655	-0,455200	1,674346	-0,627023	1,669785	-0,457425	1,563605
21	-0,611554	1,545989	-0,447229	1,632406	-0,607349	1,346834	-0,442713	1,288261
22	-0,593918	1,215179	-0,432419	1,245752	-0,602103	1,452758	-0,437817	1,497111
23	-0,590041	1,857943	-0,423647	1,755189	-0,598337	1,478618	-0,434791	1,656534
24	-0,582119	1,713135	-0,413103	1,793638	-0,586961	1,599943	-0,422221	1,722680
25	-0,552373	1,366919	-0,399913	1,494873	-0,563596	1,903225	-0,398012	1,905187
26	-0,549358	1,719742	-0,386110	1,734989	-0,541114	1,627799	-0,384220	1,561301
27	-0,515499	1,565381	-0,363564	1,455787	-0,516449	1,426580	-0,369174	1,368871
28	-0,497592	1,567994	-0,356475	1,508000	-0,509903	1,712017	-0,365492	1,379373
29	-0,490862	1,333470	-0,352400	1,537694	-0,502940	1,151615	-0,361104	1,782491
30	-0,477435	1,944629	-0,330887	2,302236	-0,481115	1,950265	-0,331191	2,343242
31	-0,472884	1,976272	-0,312707	2,198606	-0,475531	2,138551	-0,314216	2,272893
32	-0,447667	2,231716	-0,285378	2,372513	-0,448515	2,257572	-0,286008	2,382210
33	-0,375149	1,592174	-0,264508	1,152589	-0,404249	1,651025	-0,277017	1,163083
34	-0,343687	1,038149	-0,244003	1,436088	-0,354415	1,058624	-0,256858	1,549179
35 НОМО	-0,323529	1,251404	-0,232928	1,631837	-0,332930	1,245912	-0,250768	1,564633

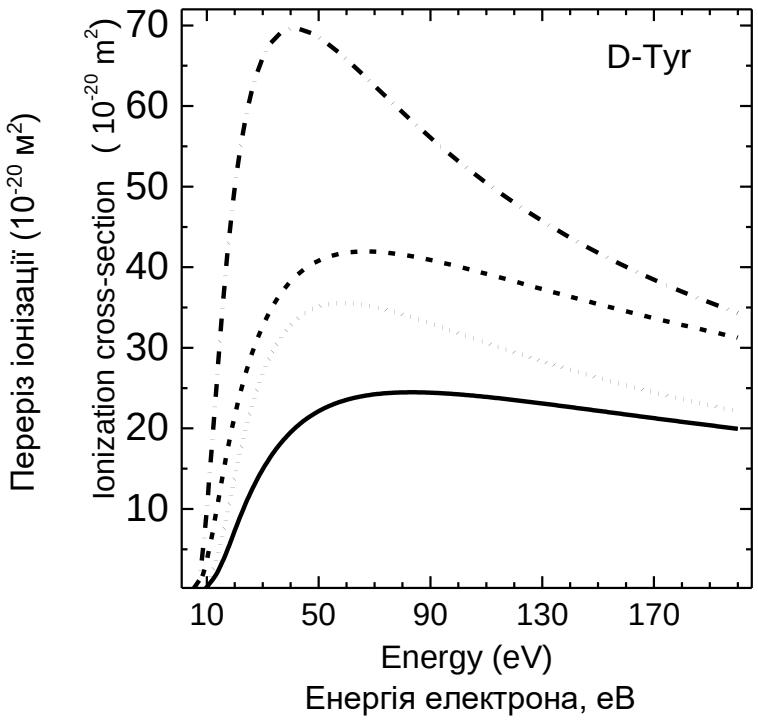


Рисунок 2.25 – Енергетичні залежності розрахованих сумарних перерізів однократної іонізації D-форми молекули тирозину (у 10^{-20} м^2): ВЕВ-ХФ (——), ВЕВ-ТФГ (---); Gryz-ХФ (●●●), Gryz-ТФГ (-●-●-●-).

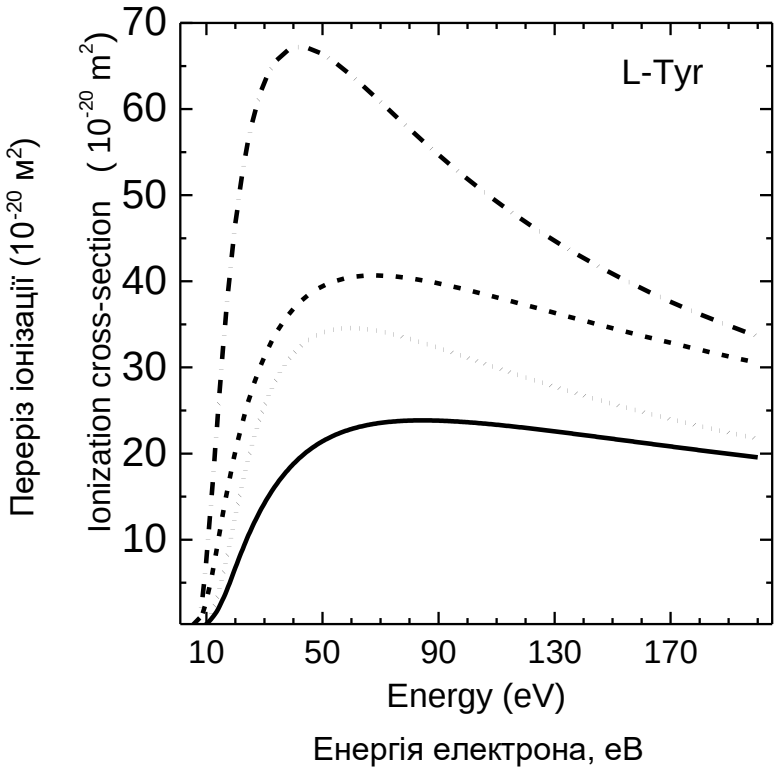


Рисунок 2.26 – Енергетичні залежності розрахованих сумарних перерізів однократної іонізації L-форми молекули тирозину (у 10^{-20} м^2): ВЕВ-ХФ (——), ВЕВ-ТФГ (---); Gryz-ХФ (●●●), Gryz-ТФГ (-●-●-●-).

Абсолютні величини експериментальних перерізів однократної іонізації молекули тирозину електронним ударом

На рис. 2.27 наведено порівняння абсолютних значень виміряної до енергії 69,5 еВ енергетичної залежності перерізу однократної іонізації молекули тирозину (див. також рис. 2.24) з розрахованими за вказаними наближеннями BEB та Gryz сумарними перерізами для D-форми цієї молекули. Тут нами були використані методи ХФ та ТФГ (див. також рис. 2.25, 2.26). Бачимо, що за своєю енергетичною поведінкою саме BEB-ХФ переріз подібний до виміряного. Також він має поріг, близький до експериментально виміряного. Абсолютні величини експериментального перерізу були отримані нами шляхом нормування на теоретичні дані для D-форми молекули, розраховані у BEB-ХФ наближенні при енергії 69,5 еВ, тобто майже у максимумі перерізу. Ці абсолютні величини виміряних перерізів однократної іонізації молекули тирозину наведено у табл. 2.6.

Порівняємо перерізи іонізації низки біомолекул електронним ударом. У роботі [59] для молекул аденіну та гуаніну виміряно такі максимальні величини повних ефективних перерізів $(28\pm6)\cdot10^{-20}$ м^2 при енергії 90 еВ та $(32\pm7)\cdot10^{-20}$ м^2 при енергії 88 еВ. Теоретичні величини перерізів однократної іонізації у максимумах при енергіях 75–85 еВ, розраховані в роботі [60] у BEB-ХФ наближенні, склали (у 10^{-20} м^2): для гуаніну – 21,84; аденіну – 20,46; тиміну – 17,61; цитозину – 16,58; урацилу – 14,57. Перерізи однократної іонізації у максимумі розраховані в роботах [34, 57, 58, 61, 62] у BEB-ХФ наближенні такі (у 10^{-20} м^2): для D-треоніну 15,04 (при 90 еВ), D-тирозину 24,48 (83,5 еВ) [58]; для D-валіну 28,82 (67 еВ) [62, 63]; D-глутаміну 18,25 (82.5 еВ), D-глутамінової кислоти 17,27 (92 еВ) [34, 57, 58, 62]. При цьому розрахунки показують майже такі ж величини перерізів для L-форм молекул.

Бачимо, що повні перерізи іонізації молекул перевищують перерізи їх однократної іонізації. Розраховані перерізи однократної іонізації наведених біомолекул близькі по величині. Можливо це є кількісною властивістю процесу іонізації біомолекул.

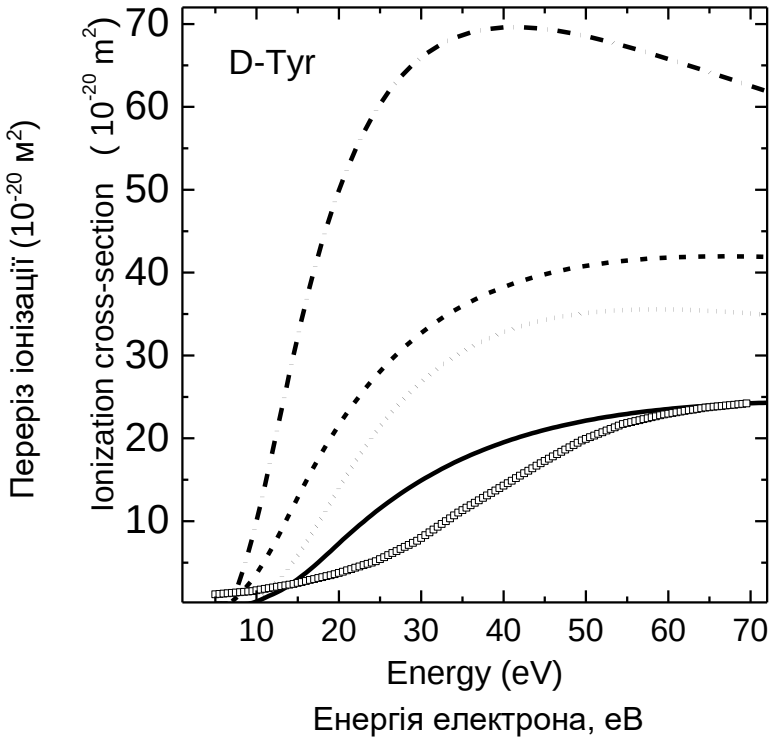


Рисунок 2.27 – Енергетичні залежності виміряних та розрахованих перерізів однократної іонізації молекули D-тирозину (у 10^{-20} m^2).
Експеримент (□□□), нормований на BEB-ХФ розрахунок. Розраховані сумарні, за МО, перерізи однократної іонізації D-форми молекули тирозину у BEB-ХФ (——), BEB-ТФГ (---); Gryz-ХФ (●●●), Gryz-ТФГ (-●-●-●-).

Таблиця 2.6 – Абсолютні величини експериментального перерізу однократної іонізації молекули тирозину електронним ударом.

Енергія електронів, еВ	Переріз, 10^{-20} м^2	Енергія електронів, еВ	Переріз, 10^{-20} м^2	Енергія електронів, еВ	Переріз, 10^{-20} м^2
5,0	1,165	26,0	5,900	47,0	18,357
5,5	1,209	26,5	6,147	47,5	18,631
6,0	1,253	27,0	6,394	50,5	20,127
6,5	1,297	27,5	6,641	51,0	20,327
7,0	1,341	28,0	6,888	51,5	20,527
7,5	1,385	28,5	7,135	52,0	20,727
8,0	1,429	29,0	7,382	52,5	20,927
8,5	1,473	29,5	7,629	53,0	21,127
9,0	1,517	30,0	7,968	53,5	21,327
9,5	1,560	30,5	8,308	54,0	21,527
10,0	1,647	31,0	8,648	54,5	21,727
10,5	1,734	31,5	8,987	55,0	21,844
11,0	1,821	32,0	9,327	55,5	21,960
11,5	1,907	32,5	9,667	56,0	22,076
12,0	1,994	33,0	10,006	56,5	22,192
12,5	2,081	33,5	10,346	57,0	22,308
13,0	2,167	34,0	10,686	57,5	22,425
13,5	2,254	34,5	11,025	58,0	22,541
14,0	2,341	35,0	11,321	58,5	22,657
14,5	2,427	35,5	11,617	59,0	22,773
15,0	2,544	36,0	11,912	59,5	22,889
15,5	2,660	36,5	12,208	60,0	22,971
16,0	2,776	37,0	12,504	60,5	23,052
16,5	2,893	37,5	12,799	61,0	23,133
17,0	3,009	38,0	13,095	61,5	23,215
17,5	3,126	38,5	13,391	62,0	23,296
18,0	3,242	39,0	13,686	62,5	23,377
18,5	3,358	39,5	13,982	63,0	23,459
19,0	3,475	40,0	14,283	63,5	23,540
19,5	3,591	40,5	14,583	64,0	23,621
20,0	3,748	41,0	14,884	64,5	23,703
20,5	3,905	41,5	15,184	65,0	23,753
21,0	4,061	42,0	15,485	65,5	23,803
21,5	4,218	42,5	15,785	66,0	23,852
22,0	4,375	43,0	16,086	66,5	23,902
22,5	4,532	43,5	16,386	67,0	23,952
23,0	4,688	44,0	16,687	67,5	24,002
23,5	4,845	44,5	16,986	68,0	24,052
24,0	5,002	45,0	17,261	68,5	24,102
24,5	5,159	45,5	17,535	69,0	24,152
25,0	5,406	46,0	17,809	69,5	24,202
25,5	5,653	46,5	18,083	70,0	–

Апроксимація абсолютних значень експериментального перерізу іонізації

Нами було проведено апроксимацію абсолютних значень експериментального перерізу іонізації, наведеного на рис. 2.24 та у табл. 2.6. Для апроксимації перерізу за основу було взято відому формулу з роботи [64]:

$$\sigma(x) = \frac{1}{I^2 \cdot x} \cdot \left[A \cdot \ln(x) + \sum_{i=1}^{N} B_i \cdot (1-x)^i \right].$$

Тут I – потенціал іонізації (експериментальне значення 8.6 еВ), x=E/I, E – енергія електрона, що іонізує молекулу. Розмірність коефіцієнтів A та B_i у формулі – 10^{-20} еВ^2·м^2. Найкращий результат отримано за такої модифікації цієї формули:

$$\sigma(x)=1/I^2\cdot[a\cdot\ln(1+x)+b\cdot(1+x)+c\cdot(1+x)^2+d\cdot(1+x)^3+e\cdot(1+x)^4]/x.$$

При цьому були отримані такі значення параметрів: a = 1756,3; b = 206,4; c =-732,4; d = 201,7; e = -12,116. На рис. 2.28 наведена апроксимаційна крива перерізу іонізації у порівнянні з експериментальною. Бачимо непогану узгодженість апроксимаційної кривої з експериментальними даними.

Наведені вище формули у BEB-, BED- та Gryz- наближеннях теж можна використовувати при спробах апроксимації виміряних перерізів. Ці апроксимаційні вирази мають такий вид (у 10^{-20} m^2):

у BED-моделі:

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

у BEB-моделі:

$$\sigma_i^{BEB}(x) = \frac{1}{x} \cdot \left\{ a \cdot \left(1 - \frac{1}{x^2}\right) \cdot \ln x + b \cdot \left(1 - \frac{1}{x}\right) + c \cdot \frac{\ln x}{x+1} \right\},$$

у наближенні Гризінського:

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

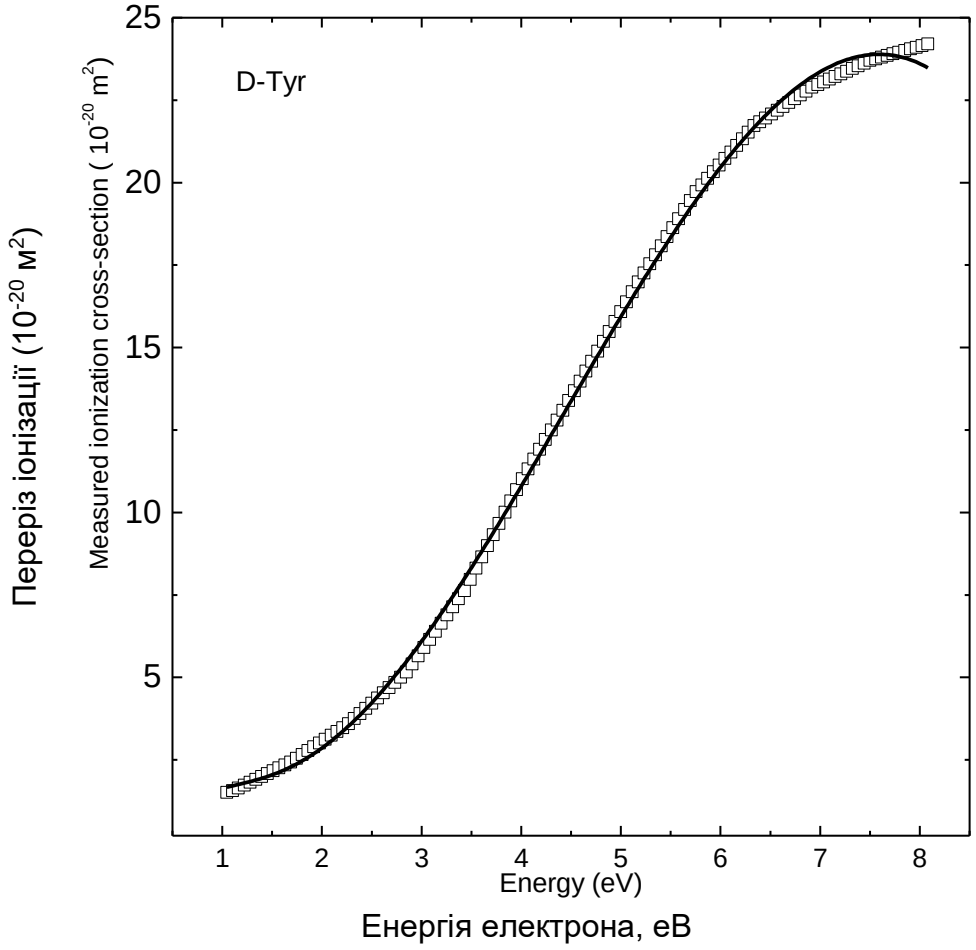


Рисунок 2.28 – Енергетична залежність експериментально виміряного (□□□) та апроксимованого (——) перерізів однократної іонізації D-форми молекули тирозину (у 10^{-20} м^2).

Тут a, b, c, d – параметри підгонки або параметри апроксимації. Зазначимо, що тут у BED-моделі перший доданок описує дипольну взаємодію, а третій виведено при інтегруванні інтерференційного члена формули Мотта [1]. Апроксимацію, як правило, проводять, використовуючи метод найменших квадратів із залученням експериментально виміряних значень порогів іонізації [8]. Ці формули можуть слугувати основою для їх подальшого модифікування з метою кращої апроксимації даних експерименту.

Отримані параметри апроксимації можна впевнено використовувати у відповідних формулах для обчислення перерізів однократної іонізації молекули тирозину при проміжних і високих енергіях, а також для обчислення швидкостей іонізації даних молекул електронами.

Розрахунки перерізів пружного розсіювання електрона на молекулі тирозину

Для опису потенціального, пружного, розсіювання електрона молекулою тирозину ми використали модель незалежних атомів, МНА (див. вище). Нагадаємо, що ця модель є відносно простою і достатньо поширеною і базується на використанні результатів розрахунку потенціалів взаємодії, парціальних фазових зсувів та амплітуд розсіювання електрона окремими атомами молекули. У рамках цієї моделі молекулярну мішень розглядають як просту сукупність атомів (без симетрії), розташованих на певних відстанях. Ці відстані є єдиними величинами, які визначають та враховують молекулярну природу мішені при розгляді розсіювання.

У даному дослідженні здійснено теоретичний розрахунок перерізів пружного розсіювання електрона на молекулі амінокислоти треоніну у двох наближеннях МНА – без, проста сума перерізів розсіювання на атомах, та з врахуванням інтерференційних доданків. Амплітуди розсіювання електрона на атомах водню, вуглецю, азоту, кисню, що складають молекулу треоніну розраховуються за програмою ELSEPA [2, 3]. Ця програма базується на

розв'язках рівняння Дірака та на методі оптичного потенціалу у якому враховано статичну (S), обмінну (E) та кореляційно-поляризаційну (P) взаємодії електрона з певним атомом. Без врахування ефектів поглинання (A) це SEP-наближення, а з їх врахуванням – SEPA-наближення.

Згадані вище два наближення розрахунку перерізів – це "Additivity Rule" (AR) та MHA. Нагадаємо, що диференціальний переріз у MHA-наближенні має такий загальний вигляд:

$$\frac{d\sigma_{el}^{IAM}}{d\Omega} = \frac{d\sigma_{el}^{AR}}{d\Omega} + \sum_{m,n\neq m} \left[f_m(\theta,k)\cdot f_n^*(\theta,k) + g_m(\theta,k)\cdot g_n^*(\theta,k) \right] \frac{\sin(s\cdot r_{nm})}{s\cdot r_{nm}} \ .$$

Як зазначалося вище, цей переріз складається з ДП у AR-наближенні (перший доданок, який дає основний внесок):

$$\frac{d\sigma_{el}^{AR}}{d\Omega} = \sum_{m=1}^{N} \frac{d\sigma_{el,m}}{d\Omega}$$

та інтерференційного (непрямого) доданку:

$$\sum_{m,n\neq m} \left[f_m(\theta,k)\cdot f_n^*(\theta,k) + g_m(\theta,k)\cdot g_n^*(\theta,k) \right] \frac{\sin(s\cdot r_{nm})}{s\cdot r_{nm}} .$$

Тут величини θ, $f_m(\theta,k)$, $g_m(\theta,k)$ – кут розсіювання, прямі та спін-обертаючі амплітуди розсіювання на *m*-му атомі молекули, відповідно; $s = 2k\sin(\theta/2)$, $k = \sqrt{2E}$, де *E* – енергія електрона, що налітає, r_{nm} – відстань між *n*-м та *m*-м атомами (використано атомні одиниці – $h/2\pi = e = m_e = 1$).

Для молекули амінокислоти тирозину ($C_9H_{11}NO_3$) диференціальний переріз розсіювання електрона у AR-підході буде дорівнювати таким сумам диференціальний на її атомах C, H, N, O:

$$\frac{d\sigma_{e\ell}^{AR}}{d\Omega} = 9\frac{d\sigma_{e\ell,C}}{d\Omega} + 11\frac{d\sigma_{e\ell,H}}{d\Omega} + \frac{d\sigma_{e\ell,N}}{d\Omega} + 3\frac{d\sigma_{e\ell,O}}{d\Omega} \ .$$

При описі розсіювання електрона на молекулах у MHA-наближенні поведінка та особливості ДП $d\sigma_{e\ell}^{IAM}/d\Omega$ будуть, у цілому, визначатися кутовими і енергетичними залежностями та їх особливостями – мінімумами

та максимумами – ДП $d\sigma_{e\ell,m}/d\Omega$ розсіювання електрона на окремих атомах *m*. Вважаємо, що хороший опис розсіювання електрона на атомах молекули дозволить також добре описати його розсіювання на молекулі у МНА.

Інтегральний переріз пружного розсіювання $\sigma_{e\ell}^{AR}(E)$ можна визначити за оптичною теоремою. Для МНА ця теорема співпадає з наближенням AR. Використовуючи $\sin(sr_{nm})/sr_{nm}\big|_{\theta\to 0} \to 1$ та $\sin(sr_{nm})/sr_{nm}\big|_{r_{nm}\to 0} \to 1$, маємо:

$$\sigma_{e\ell}^{AR}(E) = \frac{4\pi}{k}\,\mathrm{Im}\,F(\theta=0,k) = \frac{4\pi}{k}\sum_{m=1}^{N}\mathrm{Im}[f_m(\theta=0,k)] = \sum_{m=1}^{N}\sigma_{e\ell,m}(E)\ ,$$

де $F(\theta,E)$ загальна амплітуда розсіювання електрона молекулою.

У випадку амінокислоти тирозину інтегральний переріз розсіювання електрона у AR-наближенні буде дорівнювати такій сумі перерізів розсіювання на їх атомах C, H, N, O:

$$\sigma_{e\ell}^{AR}(E) = 9\cdot\sigma_{e\ell,C}(E) + 11\cdot\sigma_{e\ell,H}(E) + \sigma_{e\ell,N}(E) + 3\cdot\sigma_{e\ell,O}(E)$$

Зауважимо, що інтегральні перерізи передачі імпульсу $\sigma_{mom}^{AR}(E)$ та в'язкості $\sigma_{vis}^{AR}(E)$ у наближенні AR можна визначити за ДП $d\sigma_{el}^{AR}/d\Omega$ з використанням вагових функцій $(1-\cos\theta)$ та $\sin^2\theta$, відповідно.

Диференціальні перерізи пружного розсіювання електрона молекулою тирозину у наближенні AR

У роботах [35, 36] ДП пружного розсіювання електрона на молекулах треоніну та тирозину розглядали у AR-наближенні (див. вище відповідні формули). Там був розглянутий внесок у ці ДП від кожної групи однотипних атомів молекул. Амплітуди та відповідні перерізи розсіювання електрона на атомах H, C, N, O було розраховано за програмою ELSEPA [2, 3] у наближенні SEPA.

На рис. 2.29 представлено кутові залежності ДП пружного розсіювання електрона на молекулах тирозину при енергіях 20, 40, 60, 75, 100, 150 еВ, розраховані у підході AR. Там також представлено сумарні ДП розсіювання

електрона на атомах одного типу, що входять до складу цих молекул. Ці атомарні ДП дозволяють оцінити їх внесок у ДП розсіювання на цій молекулі для різних кутів.

Як бачимо з рис. 2.29–2.34, кутова поведінка ДП пружного розсіювання електрона на біомолекулі амінокислоти тирозину достатньо гладка та характеризується широким мінімумом. Цей мінімум зі збільшенням енергії зіткнення розширюється. Його наявність, в основному, зобов’язана поведінкою перерізів розсіювання на атомах вуглецю та кисню. Основний внесок у формування кутової залежності цих ДП у всьому діапазоні кутів, за виключенням областей мінімумів, дають перерізи розсіювання на атомах вуглецю (9 атомів), водню (11 атомів) та кисню (3 атоми). Внесок від атомів азоту (1 атом) значно менший. При енергії зіткнення 150 еВ внесок від атомів водню вже наближений до внеску атома азоту при кутах до ~70° та стає меншим при більших кутах.

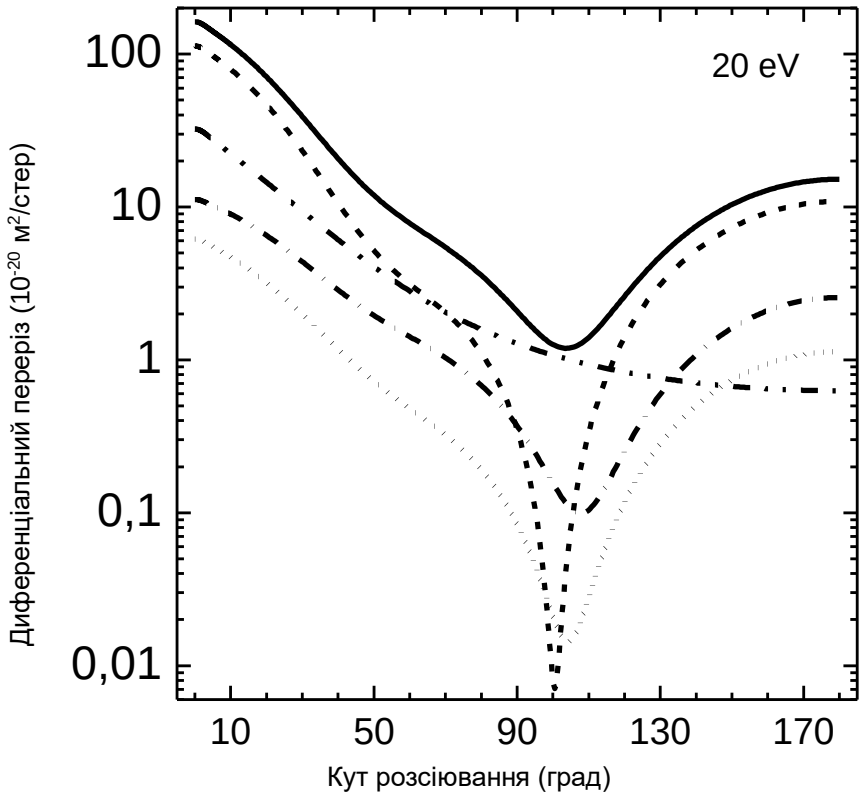


Рисунок 2.29 – Розрахунки диференціальних перерізів пружного розсіювання електрона на молекулі тирозину у AR підході (———) при енергії 20 еВ.

Сумарні перерізи розсіювання електрона на атомах молекули тирозину: $11d\sigma_{e\ell,H}/d\theta$ (– · · – · · –), $9d\sigma_{e\ell,C}/d\theta$ (- - -), $d\sigma_{e\ell,N}/d\theta$ (·····), $3d\sigma_{e\ell,O}/d\theta$ (– · – · –).

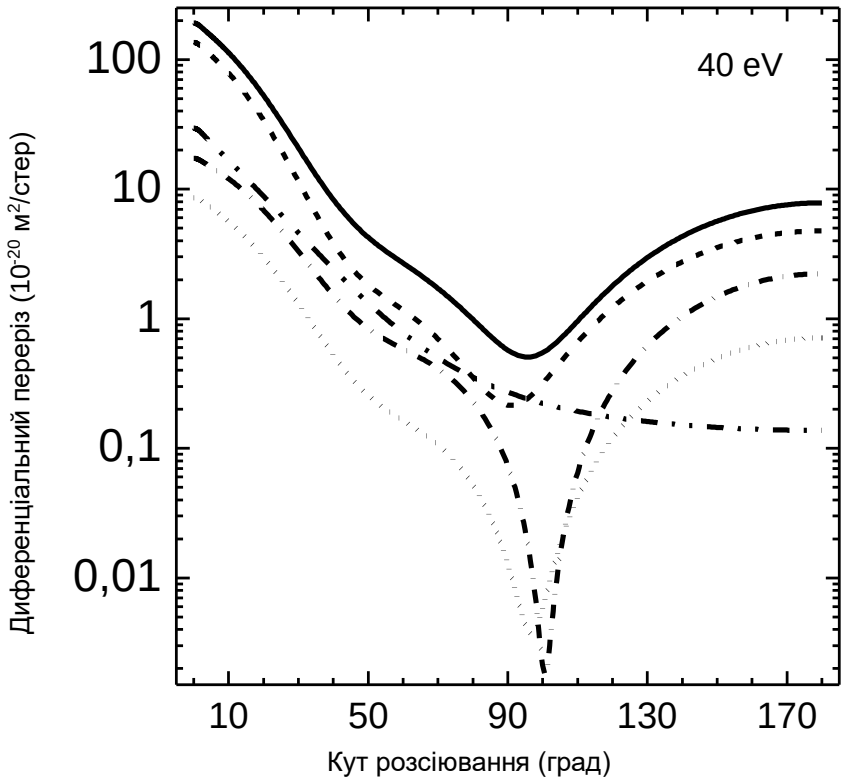


Рисунок 2.30 – Розрахунки диференціальних перерізів пружного розсіювання електрона на молекулі тирозину у AR підході (———) при енергії 40 еВ.

Сумарні перерізи розсіювання електрона на атомах молекули тирозину: $11d\sigma_{e\ell,H}/d\theta$ (– · · – · · –), $9d\sigma_{e\ell,C}/d\theta$ (- - -), $d\sigma_{e\ell,N}/d\theta$ (·····), $3d\sigma_{e\ell,O}/d\theta$ (– · – · –).

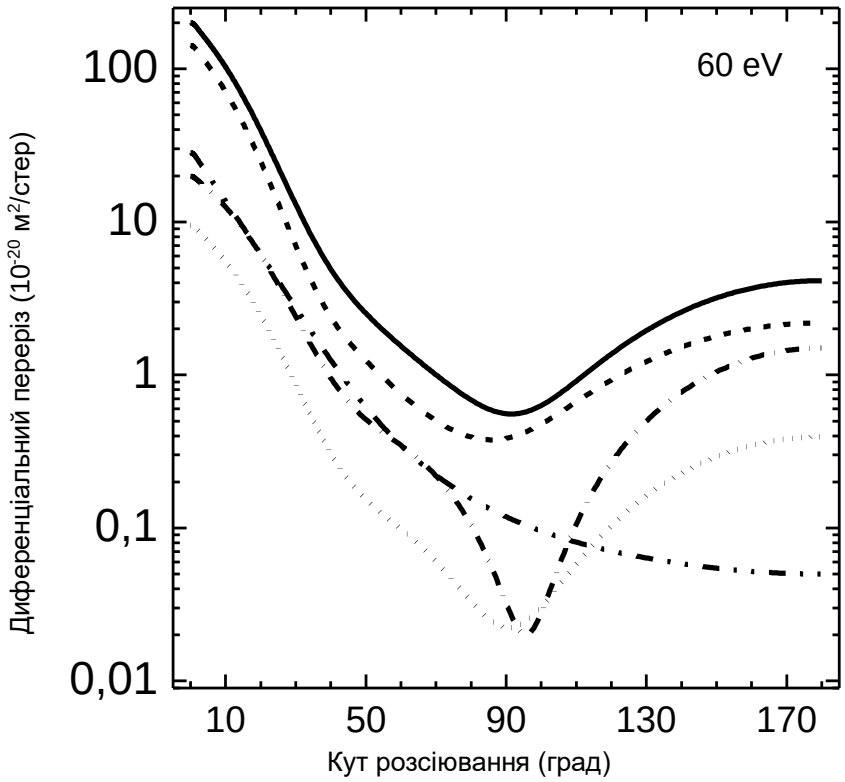


Рисунок 2.31 – Розрахунки диференціальних перерізів пружного розсіювання електрона на молекулі тирозину у AR підході (———) при енергії 60 еВ.

Сумарні перерізи розсіювання електрона на атомах молекули тирозину: $11d\sigma_{e\ell,H}/d\theta$ (– · · – · · –), $9d\sigma_{e\ell,C}/d\theta$ (- - -), $d\sigma_{e\ell,N}/d\theta$ (·····), $3d\sigma_{e\ell,O}/d\theta$ (– · – · –).

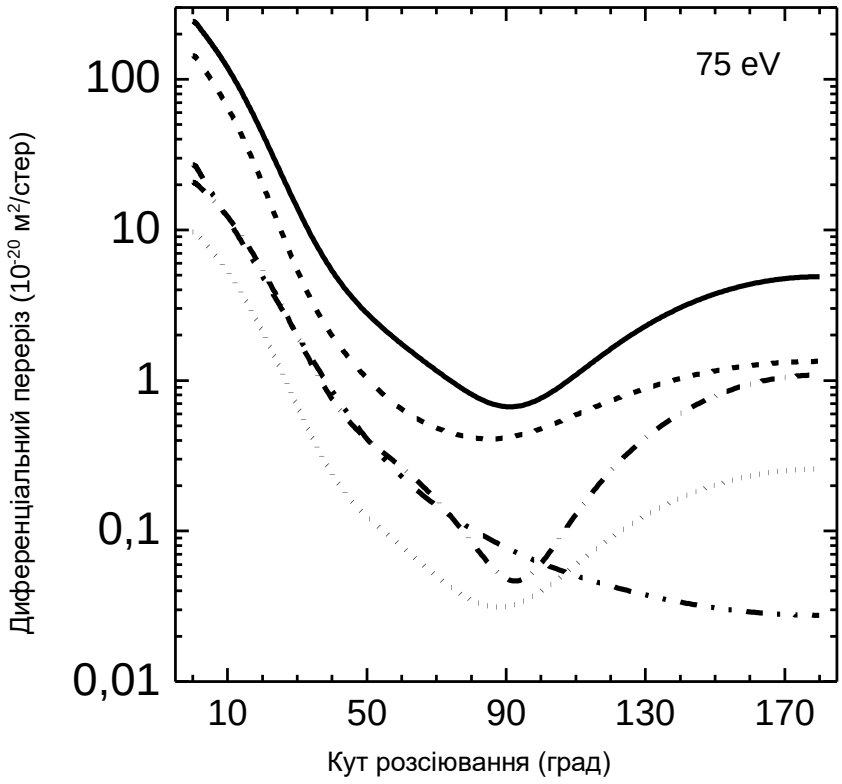


Рисунок 2.32 – Розрахунки диференціальних перерізів пружного розсіювання електрона на молекулі тирозину у AR підході (———) при енергії 75 еВ.
Сумарні перерізи розсіювання електрона на атомах молекули тирозину: $11d\sigma_{e\ell,H}/d\theta$ (– · · – · · –), $9d\sigma_{e\ell,C}/d\theta$ (- - -), $d\sigma_{e\ell,N}/d\theta$ (·····), $3d\sigma_{e\ell,O}/d\theta$ (– · – · –).

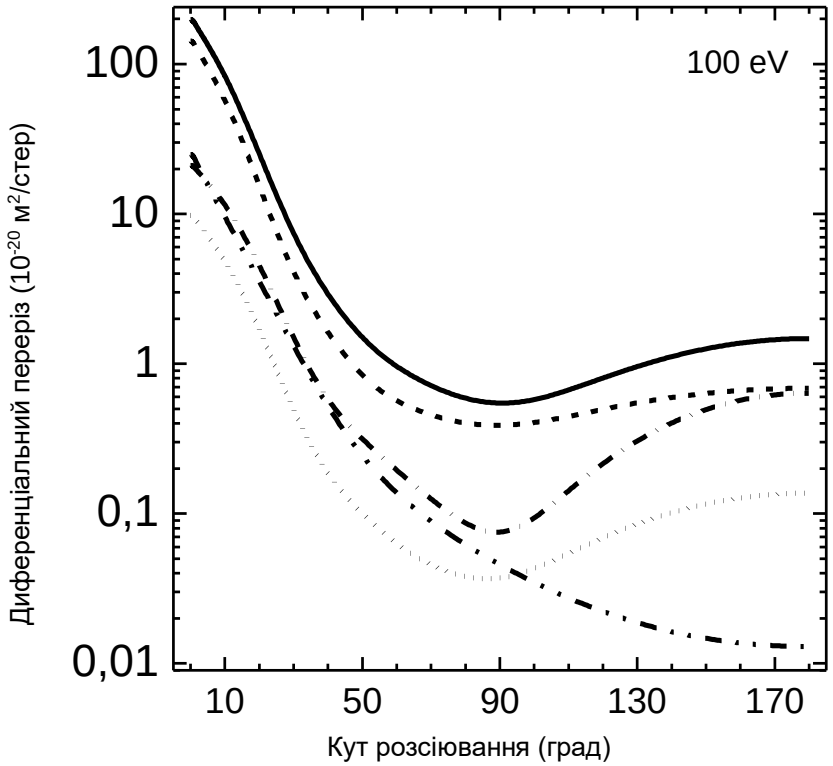


Рисунок 2.33 – Розрахунки диференціальних перерізів пружного розсіювання електрона на молекулі тирозину у AR підході (———) при енергії 100 еВ.

Сумарні перерізи розсіювання електрона на атомах молекули тирозину: $11d\sigma_{e\ell,H}/d\theta$ (– · · – · · –), $9d\sigma_{e\ell,C}/d\theta$ (- - -), $d\sigma_{e\ell,N}/d\theta$ (·····), $3d\sigma_{e\ell,O}/d\theta$ (– · – · –).

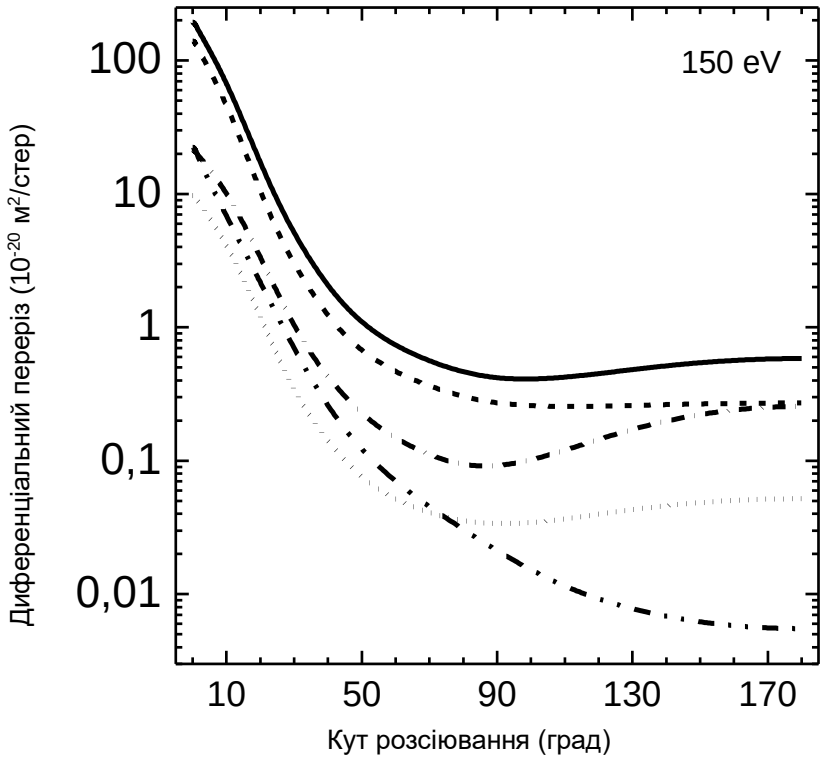


Рисунок 2.34 – Розрахунки диференціальних перерізів пружного розсіювання електрона на молекулі тирозину у AR підході (———) при енергії 150 еВ.

Сумарні перерізи розсіювання електрона на атомах молекули тирозину: $11d\sigma_{e\ell,H}/d\theta$ (– · · – · · –), $9d\sigma_{e\ell,C}/d\theta$ (- - -), $d\sigma_{e\ell,N}/d\theta$ (·····), $3d\sigma_{e\ell,O}/d\theta$ (– · – · –).

Диференціальні перерізи пружного розсіювання електрона молекулою тирозину у наближенні МНА

Як вже вказувалося, в роботах [35, 36] ДП пружного розсіювання електрона на молекулах амінокислот треоніну та тирозину розглядали у AR-наближенні. Був розглянутий внесок у ці ДП від кожної групи однотипних атомів молекул (також див. рис 2.29–2.34). Амплітуди розсіювання електрона на атомах H, C, N, O теж було розраховано за програмою ELSEPA [2, 3] у SEPA-наближенні. Перші розрахунки з порівняння ДП розсіювання електрона на молекулі треоніну у двох підходах – МНА та AR – були представлені у [65].

На рис. 2.35–2.40 представлено порівняння кутових залежностей ДП пружного розсіювання електрона на молекулі тирозину при енергіях 20, 40, 60, 75, 100, 150 еВ, розраховані у підході МНА. Таке порівняння дає змогу визначити роль інтерференційних складових перерізів (див формули вище).

Як бачимо з рис. 2.35–2.40 кутова поведінка ДП пружного розсіювання електрона у підході МНА більш структурна завдяки ролі інтерференційних доданків. Ця структурність ДП у підході МНА збільшується з ростом енергії зіткнення. При малих кутах (у інтервалі від 0° до $\theta_{рів}$, де ДП обох підходів перетинаються) ДП мають величину, що значно перевищує ДП у підході AR. Величина кута $\theta_{рів}$ зменшується з ростом енергії зіткнень. Також, з ростом енергії ДП розсіювання на великі кути у обох підходах майже співпадають, починаючи з кута 180° – розсіювання назад, а величина ДП – зменшується.

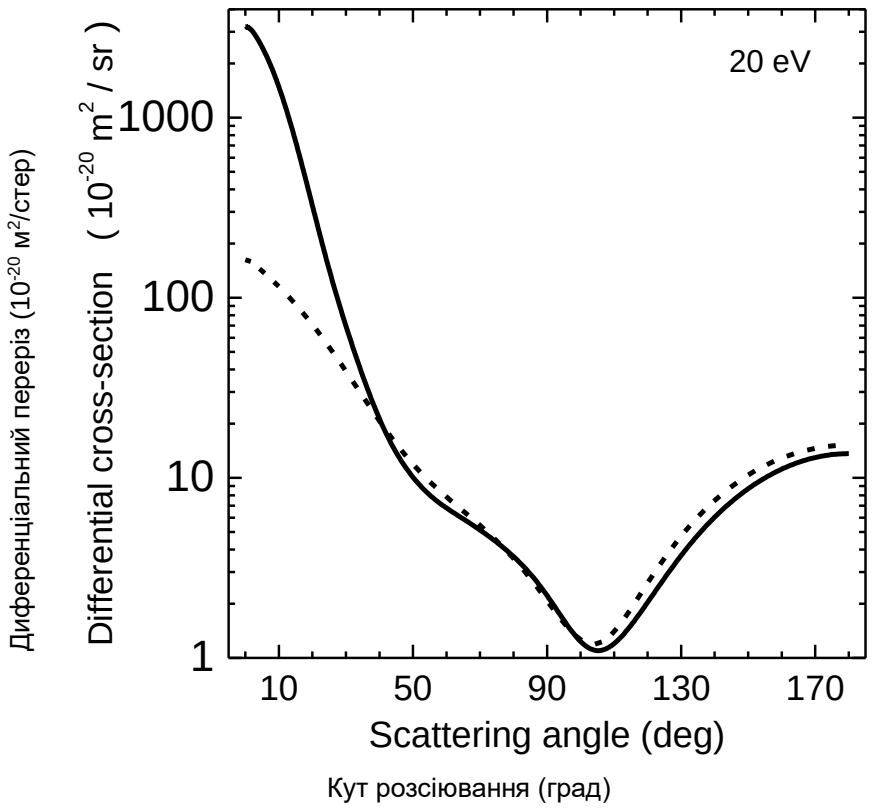


Рисунок 2.35 – Розрахунки диференціальних перерізів пружного розсіювання електрона на молекулі тирозину у МНА (——) та AR підходах (----) при енергії електронів 20 еВ.

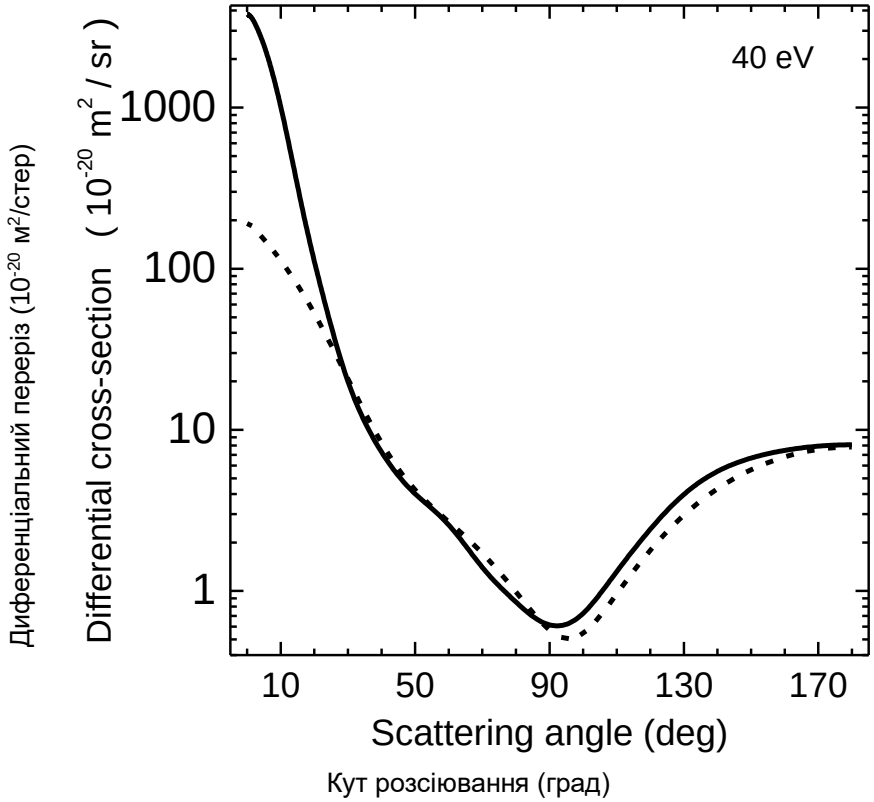


Рисунок 2.36 – Розрахунки диференціальних перерізів пружного розсіювання електрона на молекулі тирозину у MHA (——) та AR підходах (----) при енергії електронів 40 еВ.

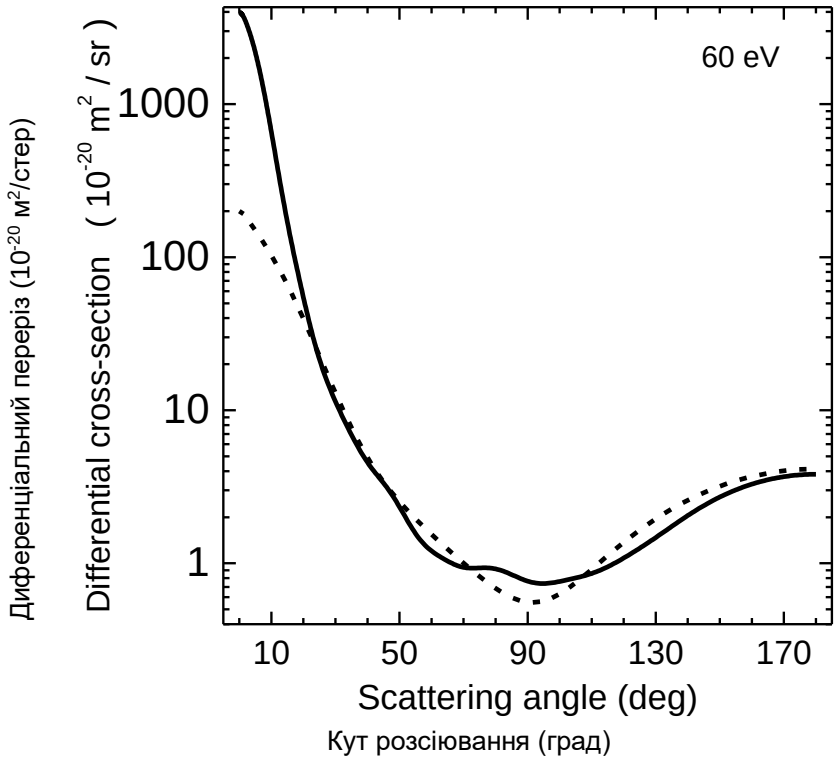


Рисунок 2.37 – Розрахунки диференціальних перерізів пружного розсіювання електрона на молекулі тирозину у МНА (——) та AR підходах (----) при енергії електронів 60 еВ.

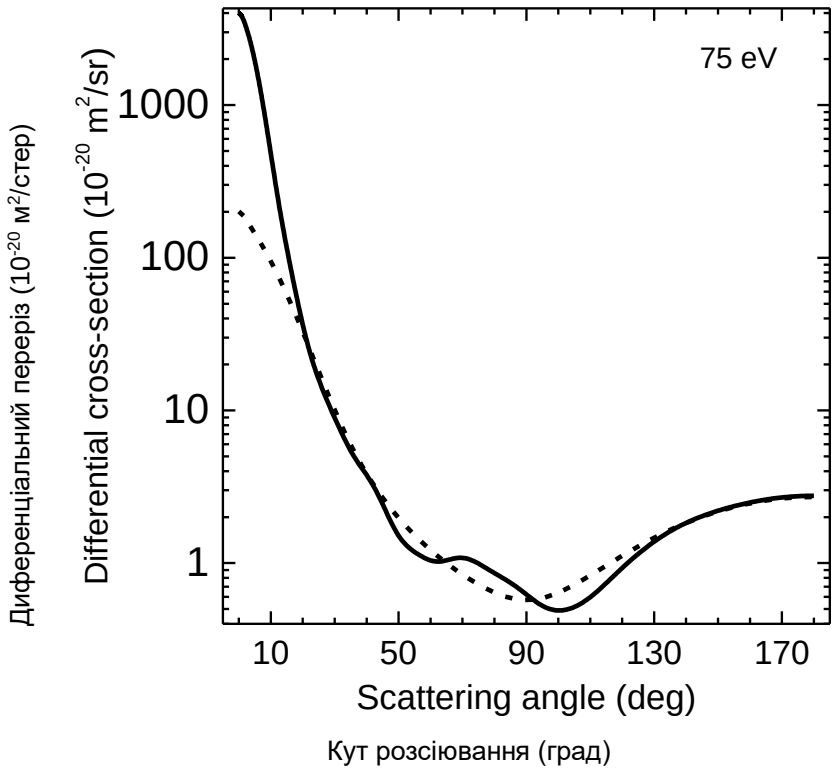


Рисунок 2.38 – Розрахунки диференціальних перерізів пружного розсіювання електрона на молекулі тирозину у МНА (——) та AR підходах (----) при енергії електронів 75 еВ.

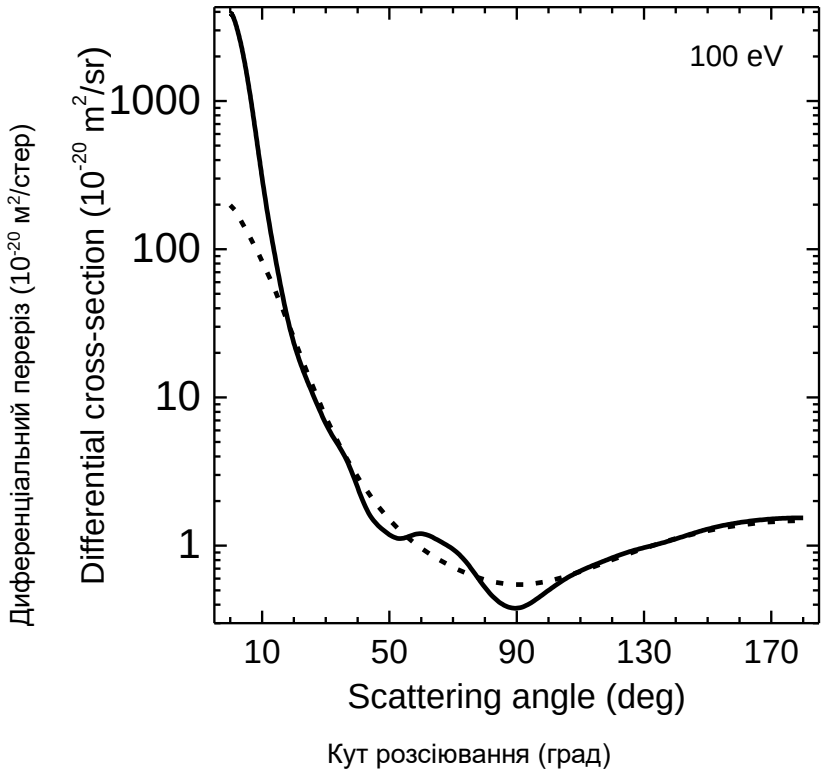


Рисунок 2.39 – Розрахунки диференціальних перерізів пружного розсіювання електрона на молекулі тирозину у МНА (——) та AR підходах (----) при енергії електронів 100 еВ.

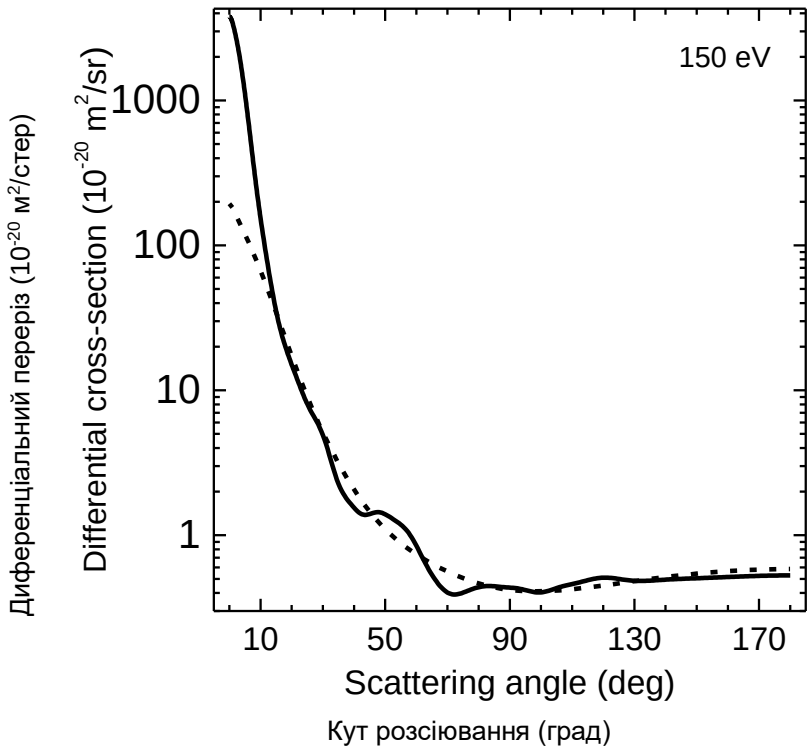


Рисунок 2.40 – Розрахунки диференціальних перерізів пружного розсіювання електрона на молекулі тирозину у МНА (——) та AR підходах (----) при енергії електронів 150 еВ.

Інтегральні перерізи пружного розсіювання електрона на молекулі тирозину

На рис. 2.41 представлено розраховані нами енергетичні залежності інтегральних перерізів розсіювання електрона на молекулі тирозину. Там також наведено сумарні (за атомами одного типу) ІП пружного розсіювання електрона атомами H, C, N, O. Поведінка ІП пружного розсіювання електрона на біомолекулах амінокислот тирозину достатньо гладка. Бачимо, що основний внесок у формування енергетичної залежності ІП розсіювання на цих біомолекулах та їх величину дають атоми водню (11 атомів) та вуглецю (9 атомів). При цьому внесок від атомів водню швидко спадає від максимальної величини при малих, порядку 1 еВ, енергіях до ~20–25 еВ. Внесок від атомів вуглецю спадає значно повільніше – від максимального значення при ~4 еВ до мінімуму при 1000 еВ. Три атоми кисню та один атом азоту дають незначні внески у інтегральні перерізи розсіювання електрона цією молекулою.

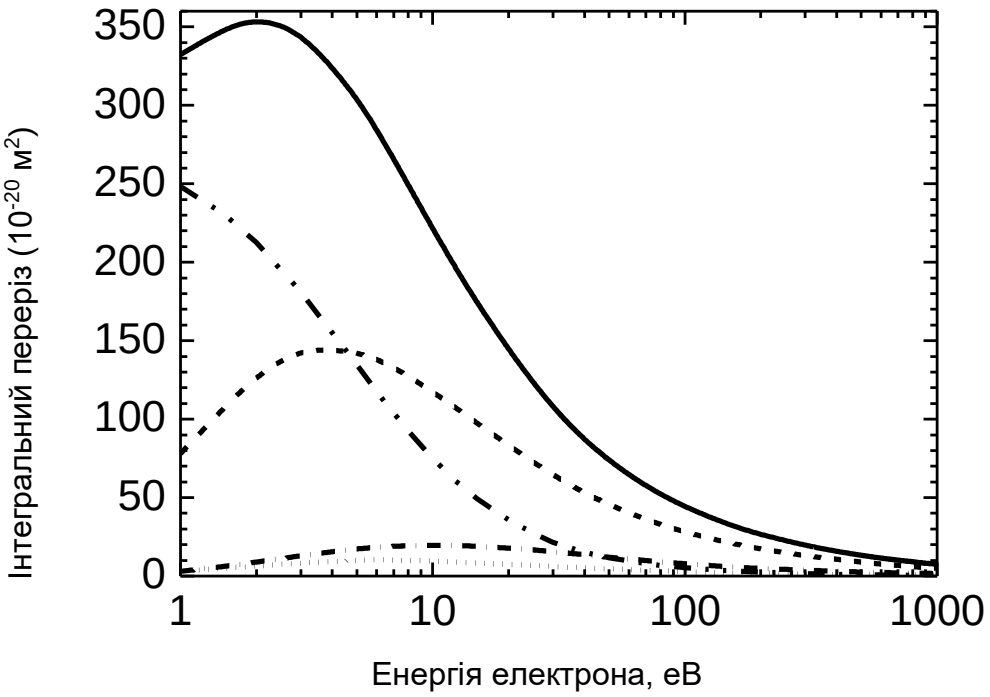


Рисунок 2.41 – Розрахунки інтегральних перерізів пружного розсіювання електрона на молекулі амінокислоти тирозину у AR підході.
Сумарні перерізи розсіювання електрона на атомах молекули:
$11\sigma_{e\ell,H}$ (– · · – · · –), $9\sigma_{e\ell,C}$ (- - -), $\sigma_{e\ell,N}$ (·····), $3\sigma_{e\ell,O}$ (– · – · –).

ВИСНОВКИ

У результаті виконання дослідної роботи за проєктом можна сформулювати такі основні висновки.

1. Експериментально виміряні мас-спектри молекул треоніну та тирозину електронним ударом при різних дозах опромінення (0, 5 та 20 кГр). Ідентифіковано абсолютну більшість спостережуваних піків, крім того, визначено їх відповідні хімічні склади. Проаналізовано можливість утворення цвіттер-іонної форми молекули треоніну при опроміненні.

2. Експериментально виміряно енергії появи найбільш виражених іонних фрагментів молекул треоніну та тирозину. Розраховано величини потенціалів іонізації та енергій появи ряду фрагментів двох ізомерів (D-allo-Thr та L-Thr) молекули треоніну при її дисоціативній іонізації електронним ударом. Виявлено непогане узгодження розрахованих величин з даними експерименту.

3. Показано, що динаміка виходів іонних фрагментів процесу дисоціації молекул треоніну та тирозину електронним ударом при дозах їх опромінення 0, 5 та 20 кГр демонструє загалом подібну картину, хоча інтенсивності ряду піків фрагментів суттєво відрізняються. Висловлено припущення, що кінцеві продукти внутрішньо-молекулярних реакцій переносу атому водню залежать від їх розташування відносно інших скелетних атомів молекули. Отримані результати чітко демонстрували, що наявність внутрішньо-молекулярних водневих зв'язків впливає як на результати опромінення, так і на динаміку фрагментації молекули треоніну(досліджуваних молекул).

4. Для досліджених молекул амінокислот розраховані інтегральні і диференціальні перерізи пружного розсіювання електрона у підході правила додавання, згідно з яким переріз розсіювання електрона на молекулі знаходиться сумуванням відповідних перерізів його розсіювання на атомах цієї молекули.

5. Аналіз поведінки диференціальних перерізів пружного розсіювання електрона на вказаних молекулах амінокислот свідчить про те, що вони характеризуються широким мінімумом, який розширюється зі збільшенням енергії зіткнення. Його поява зобов'язана поведінкою перерізів розсіювання електрона атомами вуглецю та кисню.

6. Знайдено, що основний внесок у формування кутової залежності у всьому діапазоні кутів, за виключенням областей мінімумів, цих диференціальних перерізів дає розсіювання на атомах вуглецю, кисню та водню. Значно меншим є внесок у перерізи розсіювання на молекулах від атома азоту. Внески у ці перерізи розсіювання електрона на молекулі від атомів водню та азоту достатньо суттєво залежать від енергії електрона.

7. Основний внесок у формування енергетичної залежності інтегральних перерізів розсіювання на зазначених молекулах дає розсіювання на атомах водню та вуглецю. При цьому внесок від атомів водню швидко спадає від максимальної величини при малих енергіях до ~20–25 еВ. Внесок від атомів вуглецю спадає повільніше – від максимального значення при малих енергіях до 1000 еВ. Атоми кисню та азоту дають незначні внески у інтегральні перерізи розсіювання на цій молекулі.

8. Розглянуто застосування теоретичних наближень для розрахунку сумарних перерізів однократної іонізації молекул електронним ударом у рамках моделей Binary-Encounter-Dipole і Binary-Encounter-Bethe та формули Гризінського. Величина потенціалу іонізації модельної молекули глютаміну, розрахованого у рамках теорії функціонала густини, добре узгоджується з експериментальним значенням.

9. У двох наближеннях – Binary-Encounter-Bethe та Гризінського – розраховано перерізи процесу однократної іонізації молекул амінокислот L-, D-треоніну та тирозину електронним ударом для енергій зіткнень від порогу до 200 еВ. Для молекули D-тирозину проведене порівняння цих перерізів з

виміряними перерізами іонізації показало, що переріз у наближенні Binary-Encounter-Bethe краще відтворює енергетичну поведінку. Характеристики молекулярних орбіталей, необхідні для розрахунків, обчислено методами Хартрі-Фока та теорії функціонала густини. За енергіями найвищих орбіталей проведено оцінку потенціалів іонізації D-, L-, Мета-форм молекули тирозину.

10. У наближенні правила додавання, розраховано інтегральні перерізи, пружний та передачі імпульсу, процесів розсіювання електрона молекулами треоніну та тирозину. Основний внесок у формування енергетичної залежності обох інтегральних перерізів дає розсіювання на атомах водню та вуглецю.

11. Виміряні перерізи іонізації молекули D-тирозину електронним ударом порівняні з розрахованими. Показано, що переріз у наближенні Binary-Encounter-Bethe з молекулярними орбіталями за методом Хартрі-Фока краще відтворює енергетичну поведінку перерізу. Це дало змогу провести нормування відносних значень експериментальних перерізів однократної іонізації молекули тирозину на ці розраховані перерізи та отримати абсолютні величини для експериментального перерізу іонізації цієї молекули.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Мотт Р., Месси Г. Теория атомных столкновений. – М., Мир, 1969. 756 с.
2. Salvat F. ELSEPA – Dirac partial-wave calculation of elastic scattering of electrons and positrons by atoms, positive ions and molecules / F. Salvat, A. Jablonski, C.J. Powell // Comp. Phys. Commun. – 2005. – 165. – P.157–190.
3. Salvat F. Optical-model potential for electron and positron elastic scattering by atoms // Phys. Rev. A – 2003. – V.68. – P.012708.
4. Бэрк Ф.Дж. Потенциальное рассеяние в атомной физике. – М., Атомиздат, 1980. 101с.
5. Демеш Ш.Ш. Потенціальне розсіювання електрона молекулою / Ш.Ш. Демеш, В.І. Келемен, Е.Ю. Ремета // Журн. Фіз. Дослід. – 2016. – Т.19 (4). – С. 4301 (6 с).
6. Demesh Sh.Sh. Elastic electron scattering by the CF_3 radical in the 1–1000 eV energy range / Sh.Sh. Demesh, V.I. Kelemen, E.Yu. Remeta // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 2017. – V.50. – P.135201 (11pp).
7. Vukstich V.S. Modernization of the MI1201 mass spectrometer for studying the electron-molecule interaction processes at low electron energies / V.S. Vukstich, A.I. Imre, A.V. Snegursky // Instrum. Exper. Tech.– 2011. – V. 54. – P. 207–213.
8. Hanel G. Isotope effects in the electron-impact ionization of H_2/D_2, H_2O/D_2O and C_6H_6/C_6D_6 near threshold / G. Hanel, B. Gstir, T. Fiegele, F. Hagelberg, K. Becker, P. Scheier, A. Snegursky, T.D. Maerk // J. Chem. Phys.– 2002.– V. 116.– P. 2456-2463.
9. Kumar S. A review on immunostimulatory plants / S. Kumar, P. Gupta, S. Sharma, D. Kumar // J. Chin. Integr. Med.– 2011.– V. 9.– P. 117–128.
10. Lakard B. Ab initio study of amino acids containing hydroxyl groups (serine, threonine and tyrosine) / B. Lakard // J. Mol. Struct. THEOCHEM.– 2004.– V. 681.– P. 183–189.

11. Junk G. The mass spectra of the α-amino acids / G. Junk, H. Svec// J. Am. Chem. Soc.– 1963.– V. 85.– P. 839-845.
12. Bouda B. Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons / B. Bouda, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, L. Sanche // Science.– 2000. – V. – 287. – P. 1658–1660.
13. Schäfer L. Ab initio studies of structural features not easily amenable to experiment: Part 71. Conformational analysis and structural study of valine and threonine / L. Schäfer, S.Q. Kulp-Newton, K. SMHA, V.J. Klimkowski, C. Van Alsenoy // J. Mol. Struct. THEOCHEM.– 1990.– V.– 209.– P. 373–385.
14. Denifl S. Influence of functional groups on the site-selective dissociation of adenine upon low-energy electron attachment / S. Denifl, P. Sulzer, D. Huber, F. Zappa, M. Probst, T.D. Märk, P. Scheier, N. Injan, J. Limtrakul, R. Abouaf, H. Dunet // Angewand. Chem.–Intern. Ed.– 2007.– V. 46(27).– P. 5238–5241.
15. Feyer V. Core level study of alanine and threonine / V. Feyer, O. Plekan, R. Richter, M. Coreno, K.C. Prince, V. Carravetta // J. Phys. Chem. A.– 2008.– V. 112.– P. 7806–7815.
16. Farajmand B. Electron ionization of serine and threonine: a discussion about peak intensities/ B. Farajmand, H. Bahrami // Phys. Chem. Res.– 2016.– V. 4.– P. 539–551.
17. Alonso J.L. Seven conformers of L-threonine in the gas phase: a LA-MB-FTMW study / J.L. Alonso, C. Perez, M. Eugenia Sanz, J.C. Lopez, S. Blanco // Phys. Chem. Chem. Phys.– 2009.– V. 11.– P. 617–627.
18. Dehareng D. Vertical ionization energies of α-L-amino acids as a function of their conformation: an ab initio study. / D. Dehareng, G. Dive // J. Mol. Sci.– 2004.– V.5.– P. 301–332.
19. Close D.M. Calculated vertical ionization energies of the common α-amino acids in the gas phase and in solution / D.M. Close // J. Phys. Chem. A.– 2011.– V. 115.– P. 2900–2912.

20. Tamuliene J. Fragmentation of threonine under low-energy electron impact / J. Tamuliene, L. Romanova, V. Vukstich, V. Rizak, A. Snegursky // Eur. Phys. J. D.– 2021.–V.75.– P.1–6.
21. J. Tamuliene, L. Romanova, V. Vukstich, A. Snegursky. High-energy electron impact influence on the amino acid fragmentation. In: Horizons in World Physics. V. 35. Nova Science, New-York (Ed. A. Reimer), 2021, P. 1–92.
22. Yong-Ki K. Binary-encounter-dipole model for electron-impact ionization / K. Yong-Ki, M.E. Rudd // Phys. Rev. A. – 1994. – V. 50 (5). – P. 3954–3967.
23. Yong-Ki K. Electron-impact total ionization cross sections of molecular ions / K. Yong-Ki, K.K. Irikura, M.A. Ali // J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol. – 2000. – V. 105 (2). – P. 285–291.
24. Tanaka H. Scaled plane-wave Born cross sections for atoms and molecules / H. Tanaka, M.J. Brunger, L. Campbell, H. Kato, M. Hoshino, A.R.P. Rau // Rev. Mod. Phys. – 2016. – V. 88 (025004). – P. 1–45.
25. Gryzinski M. Classical Theory of Atomic Collisions. I. Theory of Inelastic Collisions // Phys. Rev. – 1965. – V. 138 (2A). – P. A336–A358.
26. Frisch M.J. Gaussian 09, Revision E.01. / 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 Inc., Wallingford CT. – 2009.
27. National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Glutamine, CID=5961, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Glutamine.
28. National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Glutamic acid, CID=33032, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Glutamic-acid.
29. Hanwell M.D. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform / M.D. Hanwell, D.E. Curtis, D.C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G.R. Hutchison // Journal of Cheminformatics. – 2012. – V. 4. – P.17–22.

30. Завилопуло А.Н. Масс-спектрометрия молекул глутаминовой кислоты и глутамина в газовой фазе / А.Н. Завилопуло, А.И. Булгакова // Письма в ЖТФ. – 2019. – Т. 45. – Вып. 24. – С. 36-40.
31. Ochterski J.W. Thermochemistry in Gaussian, 2000 // Gaussian, Inc.– 2000.– P. 1–19.
32. Kim S. PubChem in 2021: New data content and improved web interfaces / S. Kim, J. Chen, T. Cheng, A. Gindulyte, J. He, S. He, Q. Li, B.A. Shoemaker, P.A. Thiessen, B. Yu, L. Zaslavsky, J. Zhang, E.E. Bolton // Nucleic Acids Res.– 2021.– V. 49.– P. D1388–D1395.
33. Chuang Y.-Y. Infinite basis set extrapolation for double hybrid density functional theory 1: Effect of applying various extrapolation functions / Y.-Y. Chuang, S.-M Chen. // J. Comput. Chem. – 2011.– V. 32.– P. 1671–1679.
34. Демеш Ш.Ш. Опис процесу однократної іонізації складних молекул / Ш.Ш. Демеш, О.В. Васильєв, Е.Ю. Ремета // Науковий вісник Ужгор. Універ. Сер. Фізика.– 2020.– Вип. 47.– С.101–109.
35. Demes Sh. Potential electron scattering by the threonine and tyrosine amino acid biomolecules / Sh. Demes, O. Vasyliev, E. Remeta // XI Young Scientists Conf. "Problems of Theoretical Physics", Bogolyubov Institute for Theoretical Physics. December 21–23, 2020.– Kyiv.– P. 40.
36. Демеш Ш.Ш. Потенціальне розсіювання електрона на біомолекулах амінокислот треоніну та тирозину / Ш.Ш. Демеш, О.В. Васильєв, Є.Ю. Ремета // Наук. вісн. Ужгород. унів. Серія фізика.– 2020.– Вип. 48.– С. 102–112.
37. Frey M.N. Precision neutron diffraction structure determination of protein and nucleic acid components. X. A comparison between the crystal and molecular structures of L-tyrosine and L-tyrosine hydrochloride / M.N. Frey, T.F. Koetzle, M.S. Lehmann, W.C. Hamilton // J. Chem. Phys.– 1973.– V.58.– P. 2547–2556.

38. Kang H. Photoinduced tyrosine side chain fragmentation in igg4-fc: mechanisms and solvent isotope effects / H. Kang, T.J. Tolbert, C. Schoneich // Mol. Pharmaceutics.– 2019.– V. 16.– P. 258−272.

39. Hermeling S. Antibody response to aggregated human interferon alpha2b in wild-type and transgenic immune tolerant mice depends on type and level of aggregation / S. Hermeling, H. Schellekens, C. Maas, M.F. Gebbink, D.J. Crommelin, W. Jiskoot J. // Pharm. Sci.– 2006.– V. 95.– P. 1084−1096.

40. Cockrell G.M. Photoinduced aggregation of a model antibody-drug conjugate / G.M. Cockrell, M.S. Wolfe, J.L. Wolfe, C. Schoneich // Mol. Pharmaceutics.– 2015.– V. 12.– P. 1784−1797.

41. Faraggi M. Long-range electron transfer between tyrosine and tryptophan in peptides / M. Faraggi, M.R. DeFelippis, M.H. Klapper // J. Am. Chem. Soc.– 1989.– V. 111.– P. 5141–5145.

42. Jovanovic S.V. Electron-transfer reactions of tryptophan and tyrosine derivatives / S.V. Jovanovic, A. Harriman, M.G. Simic // J. Phys. Chem.– 1986.– V. 90.– P. 1935–1939.

43. Sjödin M. Switching the redox mechanism: Models for proton-coupled electron transfer from tyrosine and tryptophan / M. Sjödin, S. Styring, H. Wolpher, Y. Xu, L. Sun, L. Hammarström // J. Am. Chem. Soc.– 2005.– V. 127.– P. 3855–3863.

44. Dibb N.J. Switching on kinases: oncogenic activation of BRAF and the PDGFR family / N.J. Dibb, S.M. Dilworth, C.D. Mol // Nat. Rev. Cancer.– 2004.– V. 4.– P. 718–727.

45. Roskoski Jr. R. Sunitinib: a VEGF and PDGF receptor protein kinase and angiogenesis inhibitor / R. Roskoski Jr. // Biochem. Biophys. Res. Commun.– 2007.– V. 356.– P. 323–328.

46. Boudaïffa B. Resonant, Formation of DNA strand breaks by low-energy (3–20 eV) electrons / B. Boudaïffa, P. Cloutier, D.D. Hunting, M.A. Huels, S.L. // Science.– 2000.– V. 287.– P. 1658–1660.

47. Ferreirada Silva F. Side chain effects in reactions of the potassium-tyrosine charge transfer complex / F. Ferreirada Silva, G. Meneses, O. Ingólfsson, P. Limão-Vieira // Chem. Phys. Let.– 2016.– V. 662.– P. 19–24.

48. Tabb D.L. Statistical characterization of ion trap tandem mass spectra from doubly charged tryptic peptides / D.L. Tabb, L.L. Smith, L.A. Breci, V.H. Wysocki, D. Lin, J. R. Yates // Anal. Chem.– 2003.– V. 75.– P. 1155−1163.

49. National Institute of Standards (NIST), Standard Reference Database: Chemistry Webbook.

50. A.C. Hopkinson, K.W.M. Siu, Peptide radical cation. In: Principle of mass spectrometry applied to biomolecules. Eds. J. Laskin, C. Liftshitz. *John Wiley and Sons*: (Hoboken, NJ), 2006. pp 301−335.

51. Tamuliene J. Electron-impact-induced tryptophan molecule fragmentation / J. Tamuliene, L.G. Romanova, V.S. Vukstich, A.V. Papp, A.V. Snegursky // Eur. Phys. J. D.– 2015.– V. 69.– P. 1–10.

52. Plekan O. Valence photoionization and photofragmentation of aromatic amino acids / O. Plekan, V. Feyer, R. Richter, M. Coreno, K.C. Prince // Intern. J. Inter. Between Chem. and Phys.– 2008.– V. 106.– P. 1143–1153.

53. Dehareng D. Vertical ionization energies of α-l-amino acids as a function of their conformation: An ab initio study / D. Dehareng, G. Dive // Int. J. Mol. Sci.– 2004.– V. 5.– P. 301–332.

54. Tomasello G. Photodynamics of free and solvated tyrosine / G. Tomasello, M. Wohlgemuth, J. Petersen, R. Mitric // J. Phys. Chem. B.– 2012.– V. 116.– P. 8762–8770.

55. Zhang M. Systematic ab initio studies of the conformers and conformational distribution of gas-phase tyrosine / M. Zhang, Zh. Huang, Z. Lin // J. Chem. Phys.– 2005.– V. 122.– P. 134313 (10 pp.).

56. Tamuliene J. Fragmentation of tyrosine by low-energy electron impact / J. Tamuliene, L.G. Romanova, V.S. Vukstich, A.V. Snegursky // Eur. Phys. J. D.– 2021.– V. 75. – (7pp).

57. Завілопуло А.М. Іонізація електронами молекул глютамінової кислоти та глютаміну / А.М. Завілопуло, Ш.Ш. Демеш, Є.Ю. Ремета, А.І. Булгакова // УФЖ.– 2021.– Т.66, № 9.– С. 745–759.

58. Васильєв О.В. Однократна іонізація складних біомолекул / О.В. Васильєв, Ш.Ш. Демеш, Е.Ю. Ремета // Матеріали міжнар. конф. ІЕФ'2021.– Ужгород, 26–28 травня 2021 р.– С.142–143.

59. Шафраньош И.И. Абсолютные эффективные сечения ионизации молекул аденина и гуанина электронным ударом / И.И. Шафраньош Ю.Ю. , Свида, М.И. Суховия, М.И. Шафраньош, Б.Ф. Минаев, Г.В. Барышников, В.А. Минаев // ЖТФ.– 2015.– Т. 85, Вып. 10.– С. 16–22.

60. Mozejko P., Sanche L. Cross section calculations for electron scattering from DNA and RNA bases // Radiat Environ Biophys.– 2003.– T. 42, P. 201-211.

61. Васильєв О.В. Однократна іонізація амінокислот треоніну та тирозину / О.В. Васильєв, Ш.Ш. Демеш, Е.Ю. Ремета // Матеріали міжнар. конф. ІЕФ'2021.– Ужгород, 26–28 травня 2021 р.– С.140–141.

62. Zavilopulo A. Ionization of some amino acid molecules / A. Zavilopulo, A. Bulhakova, S. Demes, E. Remeta // POSMOL 2021.– Book of Abstracts.– P. 37.

63. Zavilopulo A.N. Ionization and fragmentation of valine molecules in the gas phase by electron impact / A.N. Zavilopulo, A.I. Bulhakova, S.S. Demes, E.Yu. Remeta, A.V. Vasiliev // Eur. Phys. J. D. 2021.– V.75, No. 287.– (11 pp).

64. Lennon M.A. Recommended data on the electron impact ionization of atoms and ions: fluorine to nickel / M.A. Lennon, K.L Bell., H.B. Gilbody, J.G.

Hughes, A.E. Kingston, M.J. Murray, F.J. Smith // J. Phys. Chem Ref. Data.– 1988.– V.17, No.3.– P.1285–1363.

65. Demes Sh. Elastic electron scattering by the amino acid threonine molecule / Sh. Demes, A. Vasiliev, E. Remeta, V. Roman // 32nd International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (VirICPEAC). July 20-23, 2021, Ottawa, Canada. P.305.

ПЕРЕЛІК НАУКОВИХ ПРАЦЬ, ВИДАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДОСЛІДЖЕННЯ У 2020–2021 рр.

У результаті виконання науково-дослідної роботи за 1-м етапом 2021 року у рамках Проєкту були опубліковані такі наукові роботи:

1. Демеш Ш.Ш. Опис процесу однократної іонізації складних молекул / Ш.Ш. Демеш, О.В. Васильєв, Є.Ю. Ремета // Наук. вісн. Ужгород. унів. Серія фізика.– 2020.– Вип. 47.– С. 103–111. DOI 10.24144/2415-8038.2020.47.103-111 Особистий внесок автора проєкту – 80%
2. Вукстич В.С. Дисоціативна іонізація молекули треоніну низькоенергетичними електронами / В.С. Вукстич, Л.Г. Романова, Т.А. Снігурська, О.В. Снігурський // Наук. вісн. Ужгород. унів. Серія фізика.– 2020.– Вип. 47.– С. 194–102. DOI 10.24144/2415-8038.2020.47.94-102 Особистий внесок авторів проєкту – 90%
3. Демеш Ш.Ш. Потенціальне розсіювання електрона на біомолекулах амінокислот треоніну та тирозину / Ш.Ш. Демеш, О.В. Васильєв, Є.Ю. Ремета // Наук. вісн. Ужгород. унів. Серія фізика.– 2020.– Вип. 48.– С. 102–112. DOI 10.24144/2415-8038.2020.48.102-112 Особистий внесок автора проєкту – 60%
4. Tamuliene J. Fragmentation of threonine under low-energy electron impact / J. Tamuliene, L.G. Romanova, V.S. Vukstich, V.M. Rizak, A.V. Snegursky // Eur. Phys. J. D.– 2021.– V. 75.– P. 1–6. https://doi.org/10.1140/epjd/s10053-021-00042-6 Q3 Особистий внесок авторів проєкту – 55%
5. Tamuliene J. Fragmentation of tyrosine by low-energy electron impact / J. Tamuliene, L.G. Romanova, V.S. Vukstich, A.V. Snegursky // Eur. Phys. J. D.– 2021.– V. 75. – (7pp). https://doi.org/10.1140/epjd/s10053-021-00258-6 Q3 Особистий внесок авторів проєкту – 60%
6. Zavilopulo A.N. Ionization and fragmentation of valine molecules in the gas phase by electron impact / A.N. Zavilopulo, A.I. Bulhakova, S.S. Demes, E.Yu. Remeta, A.V. Vasiliev // Eur. Phys. J. D. 2021.– V.75, No. 287.– (11pp.)

DOI: 10.1140/epjd/s10053-021-00294-2 Q3 Особистий внесок автора проєкту – 60%

7. J. Tamuliene, L. Romanova, V. Vukstich, A. Snegursky. High-energy electron impact influence on the amino acid fragmentation. In: Horizons in World Physics. V. 35. Nova Science, New-York (Ed. A. Reimer), 2021, P. 1–92. Особистий внесок авторів проєкту – 80%
8. Демеш Ш.Ш. Пружне розсіювання електрона на молекулі амінокислоти треоніну / Ш.Ш. Демеш, О.В. Васильєв, Є.Ю. Ремета // Матеріали міжн. конф. молодих вчених та аспірантів ІЕФ'2021.– Ужгород, 26–28 травня 2021.– С. 136–137. Особистий внесок автора проєкту – 80%
9. Васильєв О.В. Однократна іонізація молекули амінокислоти валіну / О.В. Васильєв, Ш.Ш. Демеш, А.І. Булгакова, Є.Ю. Ремета // Матеріали міжн. конф. молодих вчених та аспірантів ІЕФ'2021.– Ужгород, 26–28 травня 2021.– С. 138–139. Особистий внесок автора проєкту – 70%
10. Васильєв О.В. Однократна іонізація амінокислот треоніну та тирозину / О.В. Васильєв, Ш.Ш. Демеш, Є.Ю. Ремета // Матеріали міжн. конф. молодих вчених та аспірантів ІЕФ'2021.– Ужгород, 26–28 травня 2021.– С. 140–141. Особистий внесок автора проєкту – 80%
11. Васильєв О.В. Однократна іонізація складних біомолекул / О.В. Васильєв, Ш.Ш. Демеш, Е.Ю. Ремета // Матеріали міжнар. конф. молодих вчених та аспірантів ІЕФ'2021.– Ужгород, 26–28 травня 2021.– С. 142–143. Особистий внесок автора проєкту – 80%
12. Demes Sh. Elastic electron scattering by the amino acid threonine molecule / Sh. Demes, A. Vasiliev, E. Remeta, V. Roman // Book of Abstracts of 32nd International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC 2021 Virtual format).– Ottawa, Canada, 20–23 July 2021.– P. 305. Особистий внесок автора проєкту – 80%
13. Demes Sh. Single ionization of valine amino acid molecule / Sh. Demes, A. Zavilopulo, A. Bulgakova, A. Vasiliev, E. Remeta // Book of Abstracts of 32nd

International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC 2021 Virtual format).– Ottawa, Canada, 20–23 July 2021.– P. 287. Особистий внесок автора проєкту – 80%

14. Tamuliene J. Fragmentation of tyrosine under low-energy electron impact/ J. Tamuliene, L.G. Romanova, V.S. Vukstich, A.V. Snegursky // Book of Abstracts of XXII International Symposium on Electron-Molecule Collisions and Swarms (POSMOL'2021 Virtual Meeting).– 29–30 July 2021.– P. 28. Особистий внесок авторів проєкту – 80%
15. Tamuliene J. Is amino acid fragmentation irradiation dependent? / J. Tamuliene, L.G. Romanova, V.S. Vukstich, A.V. Snegursky // Webinar: World Congress on Analysis Chemistry and Technology, 2021. – P. 24. Особистий внесок авторів проєкту – 80%
16. Вукстич В.С. Іонізація молекули амінокислоти тирозину електронним ударом / В.С. Вукстич, О.В. Васильєв, Є.Ю. Ремета // УФЖ.– 2021.– (Надіслано до редакції) Особистий внесок авторів проєкту – 90%