

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД  
“УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ”

**Пап Александр Вікторович**

УДК 530.145; 539.14/16/18;  
539.182/184/186/189

**МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ ПРОЦЕСІВ ІОНІЗАЦІЇ ТА ДИСОЦІАТИВНОЇ  
ІОНІЗАЦІЇ МОЛЕКУЛ АМІНОКИСЛОТ ЕЛЕКТРОНАМИ**

спеціальність 01.04.04 – фізична електроніка

**Автореферат**

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата фізико-математичних наук

Ужгород – 2019

**Дисертацією є рукопис.**

Робота виконана у відділі електронних процесів і елементарних взаємодій Інституту електронної фізики Національної академії наук України.

**Науковий керівник:**

доктор фізико-математичних наук,  
**Снігурський Олександр Валентинович,**  
старший науковий співробітник, зав. відділу електронних процесів і елементарних взаємодій Інституту електронної фізики Національної академії наук України.

**Офіційні опоненти:**

доктор фізико-математичних наук, професор  
**Лазур Володимир Юрійович,**  
декан фізичного факультету, ДВНЗ “Ужгородський національний університет” МОН України (м. Ужгород);

доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізичної електроніки  
**Черняк Валерій Якович,**  
факультет радіофізики, електроніки та комп’ютерних систем, ДВНЗ "Київський національний університет імені Тараса Шевченка" (м. Київ)

Захист відбудеться “17” травня 2019 р. о 10 год. 00 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 61.051.01 у ДВНЗ “Ужгородський національний університет” Міністерства освіти і науки України за адресою: 88000, м. Ужгород, вул. Волошина, 54, ауд. 181.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці ДВНЗ “Ужгородський національний університет” (м. Ужгород, вул. Університетська, 14).

Автореферат розісланий “3” квітня 2019 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради Д 61.051.01  
доктор фіз.-мат. наук, професор



Грабар О.О.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність роботи.** Процеси збудження та іонізації складних молекул електронним ударом в останні роки інтенсивно вивчаються у ряді провідних наукових центрів України та усього світу. Ці елементарні процеси взаємодії низькоенергетичних електронів з біологічними молекулами, які входять в структуру живих організмів, є предметом всебічного та глибокого вивчення. На сьогодні накопичено велику кількість нових даних про перебіг та характеристики фізичних явищ, що мають місце при пружному і непружному розсіюванні електронів на складних молекулярних сполуках. Взаємодія повільних електронів з електронними оболонками молекул-мішеней призводить до утворення принципово нових систем, які характеризуються наявністю збуджених та розлітних станів вихідних молекул. Розпад станів цих молекул відбувається з формуванням нових молекулярних утворень і несе у собі важливу інформацію про поведінку процесів біохімічного характеру в клітині під дією іонізуючого випромінювання.

Саме тому, наведені вище процеси елементарної взаємодії повільних електронів зі складними багатоатомними молекулами становлять інтерес з точки зору моделювання реакцій обміну енергією на клітинному рівні. Відомо, що взаємодія 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 більшість подібних змін викликана саме вторинними, низькоенергетичними електронами, здатність яких до руйнування складових амінокислот призводить до фатальних розривів молекулярних зв'язків у живих клітинах. Вивчення явищ взаємодії низькоенергетичних електронів зі складними молекулами в останні десятиліття виділилося у самостійний напрямок експериментальної молекулярної фізики. Ця галузь фізичної науки, яка межує з біологією та хімією, має ряд специфічних особливостей. Окрім прямого збудження енергетичних, коливних і обертальних рівнів молекул, може відбуватися їх однократна та дисоціативна іонізація. Слід відмітити, що поблизу порогу процесу саме ці види іонізації і визначають роль первинної дисипації енергії при взаємодії електронів зі складними молекулами. Актуальним залишається завдання визначення енергії появи фрагментів дисоціації при мас-спектрометричних дослідженнях, що дає можливість розрізнити фрагменти реакції з однаковим відношенням маси фрагменту до його заряду  $m/z$ .

Оскільки відомі два механізми процесу фрагментації (розрив водневих зв'язків вихідної молекули і порушення структурних зв'язків її скелетного остова), які є незалежною парою конкуруючих реакцій, то важливою є також кількісна оцінка характеристик кожного з цих процесів. При взаємодії молекули з електроном відбувається збудження вихідної молекули, а у випадку достатньої енергії первинного електрона для електронного збудження молекулярного іона, відбувається перехід молекули з електронно-збудженого стану у коливально-

збуджений основний стан молекулярного іона з наступним його розпадом і утворенням фрагментів. Ці фрагменти можуть бути як нейтральними атомами, молекулами та радикалами у збуджених або основних станах, так і іонами у різних квантових станах. Тому дослідження цих фрагментів молекул є надзвичайно актуальним завданням.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дослідження, результати яких включені в дисертаційну роботу, виконані згідно з такими науково-дослідними темами Інституту електронної фізики НАН України, у виконанні яких автор брав безпосередню участь:

1. “Динаміка процесів взаємодії електронів низьких енергій з атомними, іонними та молекулярними системами” – 2014–2018 рр., № Держреєстрації 0113U004473;
2. “Механізми взаємодії електронів і фотонів низьких та середніх енергій з речовиною в газоподібному і конденсованому станах” – 2017–2021 рр., № Держреєстрації 0117U000651;
3. Грант для молодих учених НАН України “Взаємодія електронів з молекулами амінокислот: радіаційні дефекти, механізми фрагментації та структурні зміни” – 2015–2016 рр., № Держреєстрації 0115U003731;
4. “Фізичні процеси та явища при взаємодії електронів і фотонів з речовиною в газовому та конденсованому станах” – 2012–2016 рр., № Держреєстрації 0112U002079;

**Мета і завдання дослідження.** Мета даної дисертаційної роботи полягала у комплексному експериментальному дослідженні та теоретичному описі процесів збудження, іонізації та дисоціативної іонізації електронним ударом таких складних молекулярних сполук, як амінокислоти, їх розпаду на молекулярні фрагменти з подальшим аналізом продуктів вказаного розпаду.

Для досягнення поставленої мети у процесі виконання роботи необхідно було вирішити такі **наукові та науково-методичні завдання**:

1. Розробити методику дослідження функцій іонізації і дисоціативної іонізації молекул амінокислот за допомогою модернізованого мас-спектрометра МИ-1201.
2. Провести комплексні експериментальні дослідження методом мас-спектрометрії, процесів іонізації та дисоціативної іонізації молекул амінокислот гліцину, метіоніну, триптофану та аланіну.
3. Отримати енергетичні залежності перерізів іонізації та дисоціативної іонізації вказаних молекул амінокислот в інтервалі енергій електронів поблизу порогу процесу.
4. Встановити основні канали дисоціації молекул гліцину, метіоніну, триптофану та аланіну з утворенням іонів-фрагментів та дослідити порогову поведінку перерізів дисоціативної іонізації вказаних молекул.

**Об'єктами досліджень** є загальні закономірності та особливості перебігу елементарних фізичних процесів (іонізації та дисоціативної іонізації) при взаємодії повільних моноенергетичних електронів з молекулами амінокислот глі-

цину ( $C_2H_5NO_2$ ), метіоніну ( $C_5H_{11}NO_2S$ ), аланіну ( $C_3H_7NO_2$ ) та триптофану ( $C_{11}H_{12}N_2O_2$ ).

**Предметом дослідження** є процеси однократної та дисоціативної іонізації, інтерпретація мас-спектрів та вивчення енергетичних залежностей ефективності вказаних реакцій у області порогу вказаних реакцій у випадку молекул зазначених вище амінокислот при їх зіткненнях з повільними (енергіями 0–100 еВ) електронами.

**Методи дослідження.** Для вирішення поставлених завдань був використаний мас-спектрометричний метод з використанням техніки молекулярного та електронного пучків, що перетинаються під кутом  $90^\circ$ , для дослідження основних характеристик та закономірностей процесів іонізації та дисоціативної іонізації з подальшою екстракцією продуктів взаємодії (іонів) під прямим кутом до площини перетину пучків.

#### **Наукова новизна одержаних результатів:**

1. Вперше здійснено комплексні мас-спектрометричні дослідження фрагментації молекул гліцину, метіоніну, триптофану та аланіну. Ідентифіковано основні продукти їх розпаду під дією електронів, встановлено їх склад та зарядність.

2. Отримано енергетичні залежності перерізів іонізації та дисоціативної іонізації вказаних молекул амінокислот в інтервалі енергій електронів поблизу порогу процесу. Встановлено основні канали дисоціації молекул з утворенням іонів-фрагментів та детально досліджено порогову поведінку перерізів дисоціативної іонізації.

3. Вперше використовуючи іонізацію електронним ударом визначено потенціали утворення іонних фрагментів  $CH_2N^+$  ( $11,4 \pm 0,1$  еВ),  $CH_4N^+$  ( $11,0 \pm 0,1$  еВ),  $CH_4S^+$  ( $11,0 \pm 0,1$  еВ),  $C_3H_6N^+$  ( $11,2 \pm 0,1$  еВ) з молекули метіоніну.

4. Вперше мас-спектрометричним методом виявлено вихід двозарядних іонів  $C_2H_3ON^{2+}$  та  $C_4H_3O^{2+}$ ,  $C_4H_5N^{2+}$  з молекули гліцину та метіоніну відповідно, утворення котрих було підтверджено у рамках узагальненого градієнтного підходу теорії функціоналу густини та є результатом дисоціації скелетного зв'язку двозарядних іонів вихідних молекул, та супроводжується видаленням нейтральних фрагментів  $H_2O$ ,  $NH_2$  та  $CH_4S$ .

5. Вперше, використовуючи отримані експериментальні дані, та наявні теоретичні дані проведено порівняння процесів утворення іонних фрагментів  $CH_2N^+$ ,  $CH_3N^+$ ,  $CH_4N^+$  однакового хімічного складу з молекул гліцину, триптофану, метіоніну, та аланіну.

6. Встановлено роль низькоенергетичних електронів (енергією до 100 еВ) у руйнуванні молекул амінокислот, основних складових молекул білків живих тканин організму людини, що є надзвичайно важливим компонентом радіаційної терапії злоякісних утворень у людському організмі.

**Практичне значення одержаних результатів.** Більшість результатів експериментальних та теоретичних досліджень, які викладені у даній роботі, можуть бути використані у вирішенні прикладних задач мас-спектрометрії, у аналізі процесів, що мають місце у низькоенергетичній плазмі та у біофізиці. Отримані дані можуть бути використані для аналізу наслідків взаємодії іонізу-

ючого випромінювання з живою тканиною, у задачах розробки принципово нових терапевтичних методів лікування злоякісних новоутворень, а також для вдосконалення теоретичних моделей і підходів аналізу характеристик процесів взаємодії повільних електронів зі складними молекулами.

**Особистий внесок здобувача** у виконанні всіх досліджень, які склали основу дисертаційної роботи, є таким:

- автором самостійно здійснено суттєву модернізацію та автоматизацію експериментальної установки з магнітним мас-спектрометром MI1201, а саме: системи управління експериментом, розгортки мас-спектрів, системи вимірювання та стабілізації температури досліджуваної речовини

- автором самостійно обґрунтовано вибір наявних теоретичних даних розрахунків енергетичних характеристик молекул та їх фрагментів у процесах дисоціативної іонізації молекул електронним ударом, а також реалізовано методику аналізу мас-спектрів досліджуваних молекул та визначення енергій появи їх основних фрагментів на підставі отриманих експериментальних результатів і залучених даних теорії;

- автором, за його активної та безпосередньої участі, у співробітництві з працівниками відділу електронних процесів Інституту електронної фізики НАН України здійснено експериментальні дослідження, отримано нові наукові результати, проведено їх аналіз, обговорення і інтерпретацію;

- здобувачу належить безпосередня та провідна роль у постановці задач більшості виконаних наукових досліджень, у представленні результатів на конференціях та у підготовці більшості публікацій за темою дисертаційної роботи.

**Спільно проведено:** експериментальні дослідження мас-спектрів та функцій виходу фрагментів дисоціативної іонізації молекул досліджуваних амінокислот електронним ударом (разом з д.ф.-м.н. О.В. Снігурським, к.х.н. Л.Г. Романовою, к.ф.-м.н. В.С. Вукстичем, Інститут електронної фізики НАН України, Ужгород); функцій дисоціативної іонізації досліджених молекул (разом з д.ф.-м.н. О.В. Снігурським, к.х.н. Л.Г. Романовою, к.ф.-м.н. В.С. Вукстичем, Інститут електронної фізики НАН України, Ужгород); встановлення основних механізмів фрагментації вказаних молекул амінокислот (разом з д.ф.-м.н. О.В. Снігурським, к.х.н. Л.Г. Романовою, Інститут електронної фізики НАН України, Ужгород, к.ф.-м.н. Е. Тамулієне, Інститут теоретичної фізики та астрономії, Вільнюс, Литовська Республіка).

Автором самостійно написана наукова стаття [7]; йому належить основний внесок у написання статті [8]; внесок у написання інших статей спільно з О.В. Снігурським, В.С. Вукстичем, Л.Г. Романовою та Е. Тамулієне є рівнозначним.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертаційного дослідження оприлюднено у вигляді усних та стендових доповідей на:

Міжнародній конференції “Хімічна та радіаційна безпека”(м. Ужгород, 2014 р.);

Міжнародній конференції "Взаємодія випромінювання з матеріалами: принципи та застосування" (м. Каунас, Литва, 2014 р.);

Міжнародній конференції з елементарних процесів в атомних системах “СЕРAS 6” (м. Братислава, Словаччина, 2014 р.);

Міжнародній конференції молодих вчених та аспірантів “ІЕФ-2015” (м. Ужгород, 2015 р.);

Міжнародній конференції з фізики фотонних, електронних і атомних зіткнень “ICPEAC XXIX” (м. Толедо, Іспанія, 2015 р.);

Міжнародних генеральних нарадах: “XLIC 2” (м. Гданськ, Польща, 2014 р.), “XLIC 3” (м. Дебрецен, Угорщина, 2015 р.), “XLIC 4” (м. Прага, Чеська Республіка, 2017 р.);

Європейській конференції з фізики атомів, молекул та фотонів “ECAMP 12” (м. Франкфурт-на-Майні, Німеччина, 2016 р.);

Міжнародній конференції з біологічних наук та технологій “BST2016” (м. Гуанджоу, Китай, 2016 р.);

Міжнародній конференції Європейської групи з атомних систем “EGAS 49” (м. Дурем, Англія, 2017 р.).

**Структура і обсяг роботи.** Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел. Загальний обсяг роботи становить 191 сторінок, з яких 158 становлять основний текст дисертації. Робота містить 79 рисунків, а також 33 таблиць, та список використаних джерел із 136 найменувань на 14 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету роботи та коротко викладено завдання для її досягнення, зроблено короткий огляд фізики процесів взаємодії електронів з органічними молекулами та відзначено наукову новизну і наукову та практичну цінність одержаних результатів. Також представлено структуру і обсяг дисертації, подано інформацію щодо апробації результатів досліджень з теми дисертації та особистий внесок здобувача.

У **першому розділі** представлено опис фізичних основ процесів взаємодії низькоенергетичних електронів з багатоатомними органічними молекулами. Проаналізовано процеси іонізації молекул електронним ударом. Наведено можливі схеми іонізації молекули, які можуть відбуватися у залежності від значення енергії первинних електронів, а, відповідно, і від надлишкової енергії молекулярного іона.

Окремий підрозділ присвячено розгляду процесів дисоціативної іонізації багатоатомних органічних молекул електронами. Проведено огляд основних закономірностей та характеристик дисоціації при взаємодії електронів з органічними молекулами. Пояснена можливість появи фрагментних іонів, які утворюються при розпаді молекулярного іона, внаслідок розриву простих зв'язків та утворення нових зв'язків між атомами чи їх групами, які не були прямо зв'язані у вихідній молекулі.

Наведено постулати та припущення відповідних теорій. Серед них варто відмітити правило відокремлення максимального алкільного радикалу, правило Стівенсона, правила дисоціації парно-електронних іонів.

У **другому розділі** детально розглянуто сучасний стан наявних методів дослідження продуктів іонізації та дисоціативної іонізації. Описано їх переваги та недоліки. Розглянуто методи іонізації електронним ударом, хімічної іонізації, польової іонізації та десорбції полем, матрично-активованої лазерної десорбції/іонізації, електричного розпилення та фотоіонізації. Детально розглянуто основні типи мас аналізаторів, принципи роботи, їх недоліки та переваги. Серед широкого ряду мас аналізаторів виділено магнітний, квадрупольний, іонну пастку та часопролітний аналізатори.

Особливу увагу приділено аналізу загального стану дослідження іонізації та дисоціативної іонізації (фрагментації) молекул гліцину, метіоніну, аланіну та триптофану. Детально проаналізовано наявні у літературі дані з фрагментації молекул амінокислот. Показано, що більшість результатів отримана саме у процесах фотоіонізації, а число робіт, які присвячені іонізації електронним ударом, є вкрай обмеженим. У окремому підрозділі також виділено наявні *ab initio* розрахунки для депротонованих молекул гліцину, триптофану метіоніну та аланіну з використанням підходу у рамках теорії функціоналу густини.

**Третій розділ** присвячено опису експериментального апаратно-вимірювального комплексу, який був використаний для проведення дослідження взаємодії низькоенергетичних електронів із молекулами амінокислот. Для проведення експериментальних досліджень було застосовано магнітний мас-спектрометр МИ1201, який отримав широке застосування в різних дослідницьких установах ще в 70–80-х роках минулого століття. Для реалізації поставлених задач було проведено ряд заходів модернізації, а саме: адаптацію заводського джерела іонів для роботи з порошкоподібними речовинами, розробку 3-х електродної гармати, а також розробку нових та удосконалення існуючих функціональних модулів магнітного мас спектрометра. Таким чином модернізоване джерело іонів було оснащено 3-х електродною гарматою із покращеною моноенергетичністю та ефузійним джерелом з резистивним нагрівачем. Температура підігріву ефузійного джерела досягала необхідного значення, останнє контролювалося термопарою. Сформований пучок електронів перетинався з потоком молекул у камері зіткнень під прямим кутом. Енергія електронів змінювалася у діапазоні від порогу до 100 еВ із дискретністю 0,1–0,25 еВ. Енергетична неоднорідність електронів у робочому діапазоні не перевищувала 0,5 еВ. Для підвищення точності та швидкості проведення експериментів було розроблено мультиконтролерну модульну систему керування та реєстрації. На рис. 1 зображено загальну блок-схему розробленої системи реєстрації експериментальної установки.



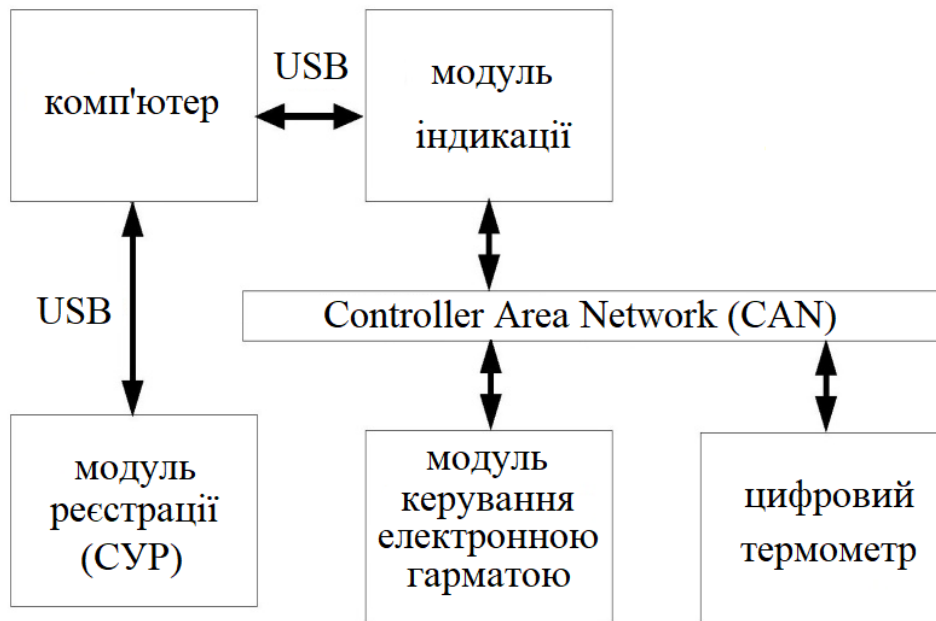


Рис. 1. Загальна блок-схема системи реєстрації

Модернізований мас-спектрометр має роздільну здатність при вимірюванні на рівні 10% висоти піків – не гірше 1000, та діапазон вимірювання за масовими числами, а.о.м. – 0,5–700 (при прискорюючій напрузі 5 кВ).

При проведенні експериментальних досліджень зразок досліджуваної речовини, розміщувався у ефузійну комірку. Робоча температура ефузійної комірки вибиралася експериментально шляхом отримання температурних залежностей виходу певного іонного фрагмента. Лінійний характер залежностей підтверджував відсутність термічної деградації молекул під час зовнішнього нагрівання. Вимірювання біляпорогових енергетичних залежностей ефективності іонізації і фрагментації проводилися у області енергій електронів 8–12 еВ. В залежності від необхідності вказаний діапазон енергій міг бути програмно змінений. Процес вимірювання відбувався автоматично, крок зміни енергії іонізуючих електронів складав 0,1–0,25 еВ. Шкала енергій електронів калібрувалася за відомими порогами іонізації атома аргону та молекули азоту з точністю не гірше  $\pm 0,1$  еВ. Експериментальні пороги іонізації вказаних об'єктів визначалися шляхом підгонки вимірних кривих іонізації з використанням алгоритму Маркуардта-Левенберга методу найменших квадратів. Шкала мас калібрувалася за відомими лініями реперних газів. В якості реперів використовувалися аргон, ксенон та при необхідності пара ртуті.

Для моделювання процесів фрагментації оцінювалися можливі канали утворення аніонних та катіонних фрагментів а також уламків з нульовим зарядом. Визначення найбільш імовірних каналів фрагментації молекул відбувалося із залученням наявних теоретичних розрахунків у рамках гібридного трьохпараметричного функціоналу потенціалу Беке з нелокальною кореляцією, запропонованого Лі, Янгом та Парром (B3LYP) із використанням базисного набору  $srVTZ$ .

**Четвертий розділ** дисертації присвячено результати досліджень процесів іонізації та дисоціативної іонізації молекул гліцину, метіоніну, аланіну та триптофану. Отримані спектри при енергії іонізації 70 еВ порівнювалися із наявними спектрами. На рис. 2. приведений мас-спектр молекули гліцину, на вставці показаний пік "материнського" молекулярного іону.

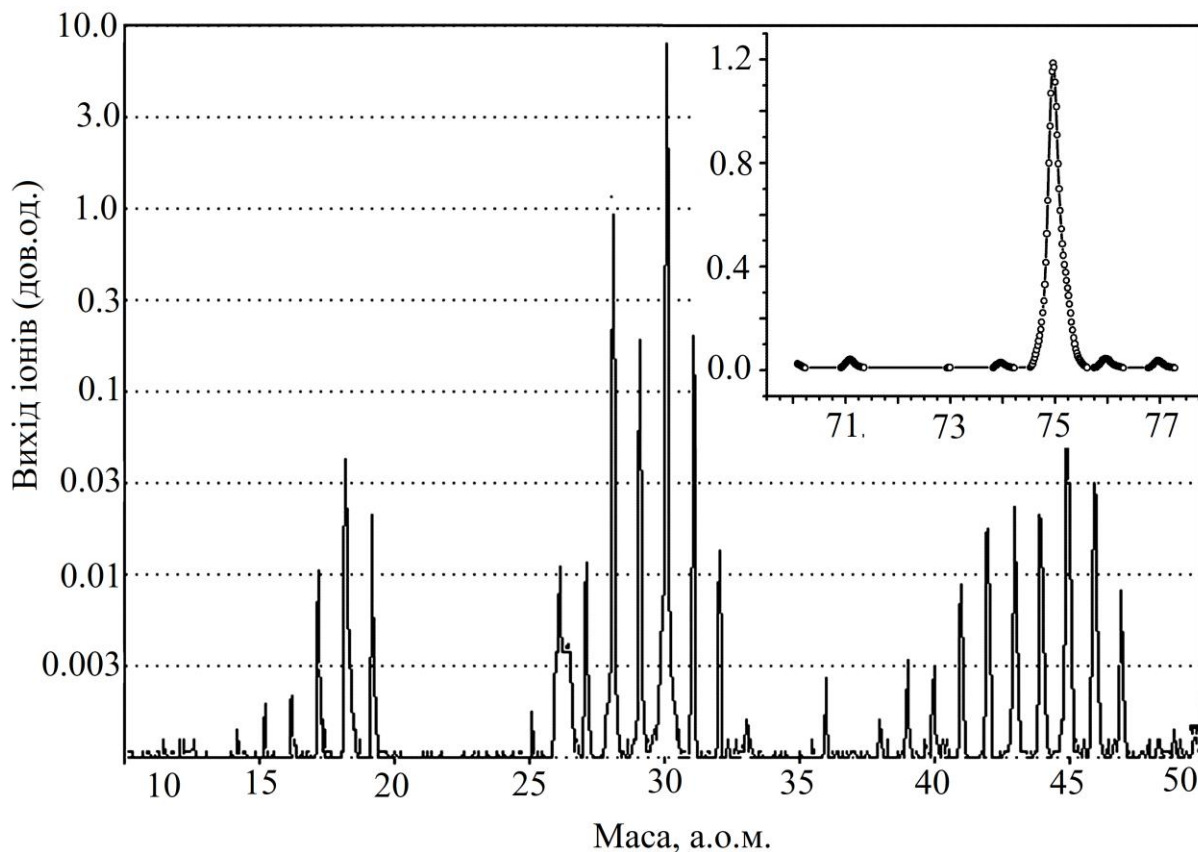


Рис. 2. Мас-спектр молекули гліцину при енергії електронів 70 еВ

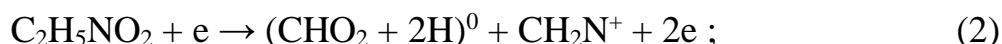
З метою виявлення найбільш ймовірних каналів фрагментації гліцину під дією низькоенергетичних електронів було проаналізовано довжини та порядки зв'язків нейтральної молекули гліцину у рамках теорії функціоналу густини. Аналіз показав, що найслабкішим є зв'язок між атомами вуглецю. Домінуючий пік у наведеному мас-спектрі зобов'язаний своїм походженням утворенню фрагмента материнської молекули з масою  $m=30$  а.о.м. Найбільш ймовірним є отождоження даного піку з іонними фрагментами  $\text{CH}_4\text{N}^+$  та  $\text{CH}_2\text{O}^+$ . Нами було встановлено, що перший з вказаних фрагментів може мати дві ізомерні структури:  $\text{NH}_2\text{CH}_2^+$  та  $\text{CH}_3\text{NH}^+$ . Вихід іонного фрагмента масою  $m=30$  а.о.м., тобто іона  $\text{CH}_4\text{N}^+$ , може бути зумовлений іонізацією амінової групи вихідної молекули  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  та розривом зв'язку прилеглого атома вуглецю з наступною втратою нейтрального радикала  $\text{CHO}_2$ . Реакцію утворення  $\text{CH}_4\text{N}^+$  можна записати так:



У ході експериментальних вимірювань було визначено значення енергії появи фрагмента  $\text{CH}_4\text{N}$ , яке складає  $10,1 \pm 0,1$  еВ.

Наступним за інтенсивністю у мас-спектрі є пік при  $m = 28$  а.о.м., який пов'язаний з утворенням іонного фрагмента  $\text{CH}_2\text{N}^+$ . Показано, що структура іо-

на  $\text{CH}_2\text{N}^+$  залежить від типу зв'язків, що розриваються у материнському або проміжному іонах. Утворення фрагменту  $\text{CH}_2\text{N}^+$  може відбуватися за такою реакцією:



Серед досліджених можливих двозарядних іонів гліцину  $\text{CHO}_2^{2+}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^{2+}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{ON}^{2+}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{ON}_2^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{ON}_2^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{ON}_2^+$  тільки іони  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^{2+}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{ON}^{2+}$  та  $\text{C}_2\text{H}_2\text{ON}^{2+}$  виявилися стабільними, а у даному експерименті реєструвався лише  $\text{C}_2\text{H}_3\text{ON}^{2+}$ .

Вихід двозарядного іона  $\text{C}_2\text{H}_3\text{ON}^{2+}$  зумовлений одночасним (протягом часу  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  с) видаленням молекули води. Це, у свою чергу, пов'язане зі втратою вихідною молекулою двох електронів з перших двох найнижчих за енергією молекулярних орбіталей (тобто незв'язуючих *n*-орбіталей атомів азоту та кисню гідроксильної групи).

У ході експерименту було визначено енергію іонізації молекули гліцину, значення якої склало  $8,1 \pm 0,1$  еВ.

Особливістю молекули метіоніну, є присутність у ній атома сірки, який з'єднаний з двома атомами вуглецю. Саме атом сірки відіграє особливу роль у характері фрагментації молекули метіоніну. Це пов'язано, з тим, що неподілена пара електронів атома сірки є найвищою заселеною молекулярною орбіталлю, та при малих енергіях саме вона буде іонізуватися із найбільшою вірогідністю. У свою чергу, атом сірки за рахунок сильних електронно-донорних властивостей буде утримувати заряд. Саме тому, молекулярний іон метіоніну виявився досить стабільним, що підтверджує наявність відповідного піку на мас-спектрі (відносна інтенсивність порядку 20%).

Наявні розрахунки геометрії та міжатомних відстаней у оптимізованих молекулярних структурах різних органічних молекул та їх однозарядних іонів, показують, що відстані між атомами вуглецю скелетного ланцюга після іонізації змінюються. Втрата електрона молекулою призводить до того, що деякі зв'язки у ній видовжуються, у той час як інші – скорочуються. У такому разі розрахована величина енергії дисоціації зв'язку C–C в іонізованій молекулі, в залежності від каналу фрагментації, становить від 0,84 до 3,45 еВ

Найбільш інтенсивний пік у мас-спектрі молекули метіоніну (рис. 2) пов'язаний з утворенням іона  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^+$  ( $m=61$  а.о.м.), який є комплементарним іону  $\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_2^+$  ( $m=88$  а.о.м.) та утворюється при розриві  $\beta$ -зв'язку відносно атома сірки. Розрив  $\beta$ -зв'язку відбувається за таким каналом:

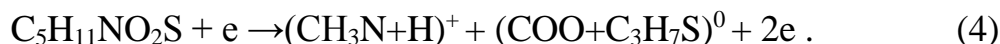


Наступний виразний пік мас-спектра молекули метіоніну пов'язаний з утворенням фрагмента  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}^+$  масою  $m=56$  а.о.м. Цей іон може утворитися через видалення фрагментів  $\text{CH}_3\text{SH}$  та  $\text{COOH}$ . Геометрична та електронна структури фрагмента  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}$  можуть різнитися через видалення різних атомів водню.

Піки мас-спектра при  $m=74$  а.о.м. та  $m=75$  а.о.м. мають практично рівні інтенсивності. На перший погляд, ці два фрагменти є комплементарними і своїм виходом завдячують розриву зв'язку між двома атомами вуглецю. Однак, сателі-

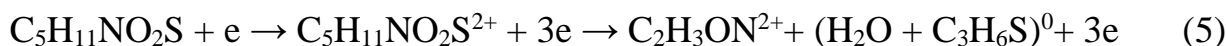
тні піки при  $m=76$  а.о.м. та  $m=77$  а.о.м. інтенсивністю 7,47% та 4,47%, відповідно, з врахуванням внеску  $^{13}\text{C}$  у масу  $m=76$  а.о.м., дозволяють стверджувати, що обидва фрагменти масами  $m=74$  та  $m=75$  а.о.м. містять атом сірки.

Також у роботі було визначено енергії появи іонних фрагментів  $\text{CH}_2\text{N}^+$  ( $11,4 \pm 0,1$  еВ),  $\text{CH}_4\text{N}^+$  ( $11,0 \pm 0,1$  еВ),  $\text{CH}_4\text{S}^+$  ( $11,0 \pm 0,1$  еВ),  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}^+$  ( $11,2 \pm 0,1$  еВ). Чіткий пік мас-спектра метіоніну пов'язаний з утворенням фрагмента масою  $m=30$  а.о.м. ( $\text{CH}_4\text{N}^+$ ), є типовим для алкіл-амінів і зазвичай домінує у мас-спектрах відповідних речовин. Канал утворення даного фрагмента можна записати так:



Мас-спектр молекули метіоніну містить дифузний пік у районі маси  $m^* \sim 26,1$  а.о.м., який відповідає переходу  $30 \rightarrow 28$  з відокремленням нейтрального фрагмента масою  $m=2$  а.о.м., тобто тут має місце вторинна фрагментація іона  $\text{CH}_4\text{N}^+$ .

На початковій ділянці мас-спектра молекули метіоніну було спостережено два слабких піки, пов'язаних з утворенням двозарядних іонів  $\text{C}_2\text{H}_3\text{ON}^{2+}$  ( $m/z=28,5$ ) та  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}^{2+}$  або  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}^{2+}$  ( $m/z=33,5$  а.о.м.). Дані піки раніше не спостерігалися експериментально. Найбільш імовірно, утворення іона  $\text{C}_2\text{H}_3\text{ON}^{2+}$  електронним ударом відбувається в результаті дисоціації скелетного зв'язку двозарядного іона материнської молекули, яка супроводжується видаленням молекули води. Можливий канал утворення іона  $\text{C}_2\text{H}_3\text{ON}^{2+}$  можна записати так:



Утворення двозарядного іона  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}^{2+}$  має місце при відокремленні стабільних нейтральних фрагментів  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_2$  та  $\text{CH}_4\text{S}$  від двозарядного іона вихідної молекули. Утворення ж іона  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}^{2+}$  пов'язане з втратою двозарядним іоном вихідної молекули метіоніну атома кисню та молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4\text{S}$ .

Наступною у роботі була досліджена молекула триптофану. Мас-спектр триптофану (див рис. 3.) характеризується високою селективністю, оскільки інтенсивності найбільш чітких піків із відповідними масами  $m=28$ , 77, 103, 204 а.о.м. не перевищують 7% інтенсивності основного піка іонного фрагмента масою  $m=130$  а.о.м., утвореного в основному каналі розпаду материнського іона. Слід відмітити, що під дією електронного удару утворюється низка фрагментів, інтенсивності яких не перевищують 3% інтенсивності основного піку.

Потрібно наголосити, що іон молекули триптофану є стійким при іонізації електронами навіть енергією 70 еВ. Інтенсивність піку останнього, достатня для того, щоби його можна було зареєструвати. Стабільність молекулярного іону пояснюється наявністю бічного ланцюга ароматичного характеру.

Структурно молекулу триптофану, як ароматичну амінокислоту, можна представити як індол-3-аланін, або 3-метиліндол, зв'язаний у позиції  $\text{C}_\alpha$  із залишком простої амінокислоти (гліцину). Іонний фрагмент  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}^+$  (масою  $m=130$  а.о.м.) відповідає домінуючому піку мас-спектра та утворюється за рахунок розриву  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$  зв'язку у вихідній молекулі. Вимірне значення енергії появи фрагменту  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}^+$  склало  $9,1 \pm 0,1$  еВ.

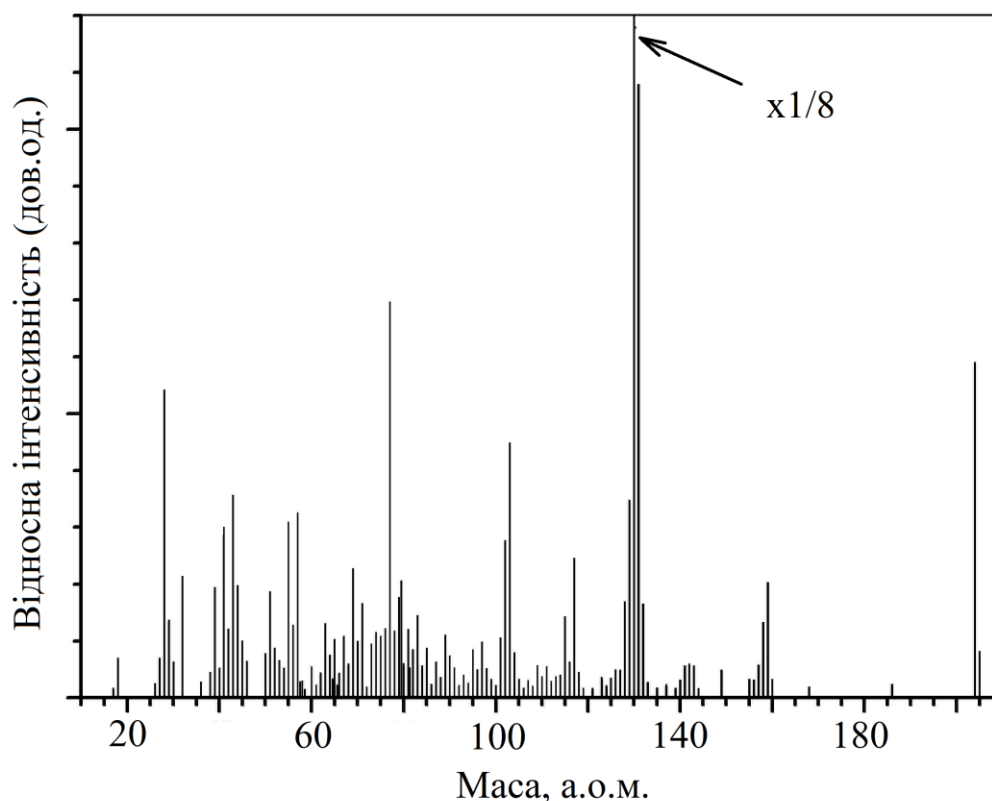
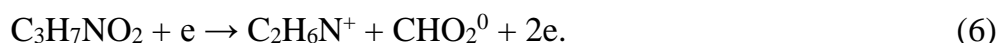


Рис. 3. Мас-спектр молекули триптофану при енергії електронів 70 еВ.

Також відбувається розрив між індольною та  $\text{CH}_2\text{-C}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$  групами. Однак, цей канал дисоціації не є ефективним, про що свідчить пік масою 117 а.о.м. інтенсивністю 4% по відношенню до основного піку мас-спектра. Інтенсивність іона з масою  $m=74$  а.о.м. ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2^+$ ) у мас-спектрі складає приблизно 1% основного піка. Таким чином, іонізація молекули триптофану, в основному, відбувається за рахунок елімінування електрона метиліндольною групою атомів, у якій локалізується заряд. У ході експерименту було визначено енергію іонізації молекули триптофану, значення якої склало  $8.3 \pm 0.1$  еВ, та відповідає відомому значенню із літератури ( $8.43 \pm 0.10$ ), що свідчить про ідентичність умов проведення експерименту.

У ході експериментальних вимірювань також були отримані мас-спектри молекули аланіну. Відсутність цього піка іона  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2^+$  вихідної молекули у спектрі свідчить про те, що ймовірність недисоціативної (прямої) іонізації молекули аланіну є надзвичайно малою.

Домінуючий пік у мас-спектрі масою 44 а.о.м. пов'язаний з утворенням іона  $\text{NH}_2\text{CH}_3\text{CH}^+$  ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$ ) завдяки простому розриву зв'язку між атомами вуглецю. Він призводить до виходу комплементарних фрагментів  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}$  і  $\text{CHO}_2$ . Утворення іонного фрагмента  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$  відбувається за такою реакцією:



У діапазоні мас  $m=40\text{--}47$  а.о.м. експериментально був виявлений пік з масою  $m=42$  а.о.м. Його появу можна пов'язати з виходом іона  $\text{CH}_3\text{CHN}^+$ .

При аналізі енергії появи іона  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$  з різних конформерів молекули аланіну, було показано, що механізм його виходу включає у себе відщеплення кар-

боксильної групи з вихідної молекули, яке супроводжується утворенням молекули водню, за реакцією:



Крім того, можна стверджувати, що вперше було спостережено значну зміну вихідної геометрії іона  $\text{CH}_3\text{CHN}^+$ . Цей фрагмент у точці рівноваги переходить у фрагмент  $\text{CH}_3\text{NCH}^+$ .

Механізм структурних змін під час формування такого фрагмента включає у себе утворення проміжної циклічної структури дегідратованого іміна етилену за схемою, що зображена на рис. 4.

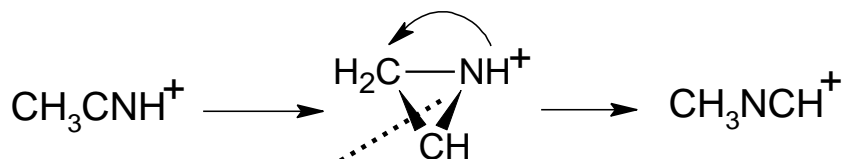
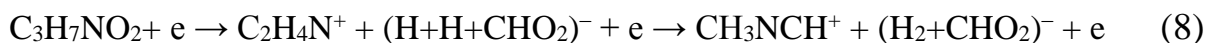


Рис. 4. Схема структурних змін під час формування фрагмента  $\text{CH}_3\text{NCH}^+$ .

Така проміжна структура пов'язана з тим, що в іоні  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$  між атомами N та C формуються подвійні зв'язки, у той час як порядок зв'язку між атомами вуглецю (C–C) становить 0,846. Відповідно, цей зв'язок є найбільш слабким у проміжній циклічній структурі, і розрив його є найбільш ймовірним. При цьому один із атомів вуглецю проходить *sp*-гібридизацію. Тому можна стверджувати, що найбільш імовірний канал реакції буде такий:



Іон масою 28 а.о.м. є другим за інтенсивністю у спектрі фрагментів вихідної молекули, при чому він супроводжується сателітними піками масами 27 а.о.м. та 29 а.о.м. Пік при 27 а.о.м. можна однозначно пов'язати з виходом іона  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ . Іонний фрагмент масою 28 а.о.м., був ідентифікований як спільний внесок трьох ізобарних іонів  $\text{CH}_2\text{N}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4^+$  та  $\text{CO}^+$ .

Проаналізувавши отримані у роботі результати, показано, що деякі з досліджених молекул амінокислот, незважаючи на різний хімічний склад, утворюють при фрагментації цілий ряд нейтральних та іонних фрагментів хімічного складу. У останньому підрозділі проведено порівняння динаміки їх виходу та механізмів їх утворення.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Проведено комплексні експериментальні дослідження мас-спектрів молекул амінокислот гліцину, метіоніну, триптофану та аланіну, ідентифіковано їх основні компоненти, та виміряно енергії іонізації вихідних молекул та потенціали (енергії) появи їх основних фрагментів.
2. Вперше використовуючи іонізацію електронним ударом визначено потенціали утворення іонних фрагментів  $\text{CH}_2\text{N}^+$  ( $11,4 \pm 0,1$  еВ),  $\text{CH}_4\text{N}^+$  ( $11,0 \pm 0,1$  еВ),  $\text{CH}_4\text{S}^+$  ( $11,0 \pm 0,1$  еВ),  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}^+$  ( $11,2 \pm 0,1$  еВ) з молекули метіоніну.
3. Вперше, використовуючи отримані дані, проведено порівняння процесів утворення іонних фрагментів  $\text{CH}_2\text{N}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{N}^+$ ,  $\text{CH}_4\text{N}^+$  однакового хімічного складу з молекул гліцину, триптофану, метіоніну, та аланіну.
4. Вперше при дослідженні молекули гліцину та метіоніну було спостережено вихід двозарядних іонів  $\text{C}_2\text{H}_3\text{ON}^{2+}$  та  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}^{2+}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}^{2+}$  відповідно, утворення котрих є результатом дисоціації скелетного зв'язку двозарядного іону вихідної молекули, та супроводжується видаленням нейтральних фрагментів  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_2$  та  $\text{CH}_4\text{S}$ .
5. Доведено, що основний продукт дисоціативної іонізації молекули триптофану є позитивно заряджений іон  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}^+$  ( $m=130$  а.о.м.) з енергією появи  $9,1 \pm 0,1$  еВ, який утворюється внаслідок простого розриву зв'язку  $\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta$  вихідної молекули.
6. Вперше виявлено, що при утворенні іонного фрагмента  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$  ( $m=42$  а.о.м.) молекули аланіну під дією електронного удару, відбувається зміна структури геометрії вихідної молекули, через проміжну циклічну структуру за схемою  $\text{CH}_3\text{--C--NH}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{--N--CH}^+$ .
7. Встановлено роль повільних електронів (енергією до 100 еВ) у руйнуванні молекул амінокислот, основних складових молекул білків живих тканин організму людини, що є надзвичайно важливим компонентом радіаційної терапії злоякісних утворень у людському організмі.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Tamuliene, J., Romanova, L.G., Vukstich, V.S., Papp, A.V., Snegursky, A.V.: Electron-impact-induced asparagine molecule fragmentation. *Eur. Phys. J. D.* **68**(5), 118-135 (2014).
2. Vukstich, V.S., Romanova, L.G., Megela, I.G., Papp, A.V., Snegursky, A.V.: Electron-impact induced fragmentation of proline molecule. *Tech. Phys. Lett.* **40**(10), 901–904 (2014).
3. Romanova, L.G., Tamuliene, J., Vukstich, V.S., Snegurskaya, T.A., Papp, A.V., Snegursky, A.V.: Production of Similar Fragments from the Glycine, Alanine, and Methionine Amino Acid Molecules under Low-Energy Electron Impact. *Acta Physica Polonica Series a.* **128**(1), 15-24 (2015).
4. Tamuliene, J., Romanova, L.G., Vukstich, V.S., Papp, A.V., Snegursky, A.V.: Electron-impact-induced tryptophan molecule fragmentation. *The European Physical Journal D.* **69**(21), 1-10 (2015).
5. Snegursky, A.V., Tamuliene, J., Romanova, L. G., Vukstich, V. S., Papp, A. V.: Chapter 5 Tryptophan Molecule Fragmentation in Collisions with Low-Energy Electrons in *New Developments in Tryptophan Research* (Ed. V. Hayes). Nova Science Publishers, pp.105-143. New York (2015).
6. Papp, A.V., Tamuliene, J., Romanova, L.G., Vukstich, V.S., Demesh, S.S., Snegursky, A.V.: Fragmentation of tryptophan molecule by low-energy electron-impact. *J. Phys.: Conf. Ser.* **635**, 032048 (2015)
7. Tamuliene, J., Romanova, L., Vukstich, V., Papp, A., Shkurin, S., Baliulyte, L., Snegursky, A.: On the influence of low-energy ionizing radiation on the amino acid molecule: proline. *The European Physical Journal D.* **70**(143), 143-153 (2016).
8. Папп, О.: Модернізація системи автоматизації магнітного мас- спектрометра МИ-1201. *Наук. Вісн. Ужг. Унів. Сер. Фіз.* **29**, 128–133 (2016).
9. Вукстич, В.С., Романова, Л.Г., Мегела, И.Г., Папп, А.В., Снегурский, А.В.: Фрагментация молекулы валина электронным ударом. *Письма в ЖТФ.* **43**(9), 10–19 (2017).
10. Tamulienė, J., Romanova, L., Vukstich, V., Papp, A., Baliulytė, L., Snegursky, A.: The influence of low-energy ionizing radiation on the amino acid molecule: valine. *Lith. Journ. Phys.* **58**(2), 135–148 (2018).
11. Snegursky, A.V., Romanova, L.G., Tamuliene, J., Vukstich, V.S., Snegurskaya, T.A., Papp, A.V.: Production of similar fragments from the amino acid molecules by electron impact. In: *Book of Abstracts of 2<sup>nd</sup> Gen. Meet. COST action, XLIC*, p.77. Gdansk, 10–12 September 2014.
12. Папп, О.В., Вукстич, В.С., Романова, Л.Г., Мегела, И.Г., Снігурський, О.В.: Про вплив іонізуючого випромінювання на структуру біологічних молекул. *Матер. міжн. конф. "Хімічна і радіаційна безпека"*, с. 87-88. Ужгород, 27–30 травня 2014 р.
13. Tamuliene, J., Vukstich, V.S., Romanova, L.G., Papp, A.V., Snegurskaya, T.A., Snegursky, A.V., Baliulite. L.: On the influence of low- and high-energy ionizing radiation on the amino acid molecule properties: Tryptophan. In: *Book of Abstracts of 5<sup>th</sup> Int. Conf. Radiation interaction with materials: Fundamentals and*



- applications, p. 29-32. Kaunas, 12-15 May, 2014.
14. Tamuliene, J., Romanova, L.G., Vukstich, V.S., Papp, A.V., Snegursky, A.V.: Electron-impact-induced tryptophan molecule fragmentation. In: Matejčík, Š., Papp, P., Bogár, O.(eds) Contributed papers of the 6<sup>th</sup> Conference on Elementary Processes in Atomic Systems. pp. 97-98. Bratislava, 9–12 July, 2014.
  15. Snegursky, A.V., Vukstich, V.S., Romanova, L.G., Tamuliene, J., Megela I.G., Papp, A.V., Baliulyte L.: On the influence of low- and high-energy ionizing radiation on the amino acid molecule structure: proline. In: Matejčík, Š., Papp, P., Bogár, O.(eds) Contributed papers of the 6<sup>th</sup> Conference on Elementary Processes in Atomic Systems. pp. 254-256. Bratislava, 9–12 July, 2014.
  16. Папп, О.В.: Модернізація системи реєстрації та керування мас-спектрометра МІ-1201. Матеріали міжнародної конференції молодих учених та аспірантів ІЕФ-2015, с. 208–209. Ужгород, 18-22 травня 2015 р.
  17. Snegursky, A.V., Romanova, L.G., Tamuliene, J., Vukstich, V.S., Papp, A.V.: Proline molecule fragmentation by electron impact. In: Tőkési, K. (ed.) Book of Abstracts of 3rd XLIC General Meeting, p. 74. ATOMKI/ DE/ ELFT, Debrecen, 2015.
  18. Papp, A., Snegursky, A., Tamuliene, J., Romanova, L., Vukstich, V., Snegurskaya, T., Baliulyte, L. Shkurin, S.: Ionizing Radiation-Induced Defects in the Proline Aminoacid. In: Book of Abstracts of International Conference on Biological Sciences and Technology (BST2016) 3<sup>rd</sup> General, Guandzhou, China, pp. 153-156, 2016.
  19. Snegursky, A.V., Romanova, L.G., Vukstich, V.S., Snegurskaya, T.A., Papp, A.V., Shkurin, S., Magela, L.G.: Destruction of the glutamine amino acid molecule by high-energy (10 MeV) electrons. In: Book of Abstracts of 2<sup>nd</sup> COST XLIC Working Group 2 Meeting, p.62. Stockholm, 13–15 April 2016.
  20. Papp, A., Snegursky, A., Tamuliene, J., Romanova, L., Vukstich, V., Baliulyte, L.: Mass-spectrometric studies of the valine molecule fragmentation by electron impact. In: Extended Abstracts of the 12th European Conference on Atoms Molecules and Photons, p. 467. Goethe-Universität, Frankfurt, 5–9 Sept. 2016.
  21. Papp, A., Snegursky, A., Romanova, L., Snegurskaya, T., Vukstich, V.: Electron-impact-induced long-chain modified arylpiperazine molecule fragmentation. In: Book of abstracts of EGAS49, p. 201, July 17–21, Durham University, UK, 2017.
  22. Snegursky, A.V., Tamuliene, J., Romanova, L.G., Vukstich, V.S., Papp, A.V., Snegurskaya, T.A. On the influence of low-energy ionizing radiation on the amino acid molecule: Glutamine In: Polášek, M., et al. (eds.) Book of Abstracts of 4th XLIC General Meeting, p. 90. J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry of the CAS, Prague, 2017.

## АНОТАЦІЯ

**Папп О.В. Мас-спектрометрія процесів іонізації та дисоціативної іонізації молекул амінокислот електронами. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.04 – фізична електроніка. – ДВНЗ “Ужгородський національний університет” Міністерства освіти і науки України, Ужгород, 2018.

Робота присвячена комплексному експериментальному і теоретичному дослідженню процесів іонізації та дисоціативної іонізації молекул амінокислот гліцину, метіоніну, триптофану та аланіну під дією повільних електронів ( $\leq 100$  eV), що супроводжуються фрагментацією вказаних молекул, з подальшим аналізом продуктів розпаду.

Представлено опис фізичних процесів взаємодії низькоенергетичних електронів (енергією  $\leq 100$  eV) з багатоатомними молекулами. Розглянуто основні закономірності аналізу спектрів мас органічних молекул при іонізації електронним ударом. У роботі описано експериментальну установку з магнітним мас-спектрометром МІ-1201. Проаналізовано недоліки стандартних промислових джерел іонів та запропоновано заходи з модернізації останніх з метою можливості проведення мас-спектрометричних вимірювань сполук у газоподібному стані.

У роботі проведено ідентифікацію основних піків отриманих мас-спектрів. Незважаючи на слабку відносну інтенсивність піків материнських іонів досліджуваних молекул, було отримано енергетичні залежності їх виходу та енергії (потенціали) їх іонізації. Також були визначені абсолютні величини енергій появи основних іонних фрагментів досліджуваних молекул амінокислот.

З метою встановлення найбільш ймовірних механізмів їх фрагментації під дією низькоенергетичних електронів було проаналізовано довжини та порядки зв'язків нейтральних молекул з використанням знайдених у роботі величин енергій появи іонних фрагментів.

Вперше спостережено вихід двозарядних іонних фрагментів з молекул амінокислот. Встановлено їх хімічний склад, та висловлено припущення, що до механізмів їх утворення.

Здійснено порівняння динаміки виходу фрагментів однакового хімічного складу при фрагментації різних молекул амінокислот. Показано, що, ці молекули при фрагментації утворюють цілий ряд нейтральних та іонних фрагментів з однаковою масою.

**Ключові слова:** молекула, амінокислота, електрон, іон, іонізація, фрагментація, дисоціативна іонізація, енергія іонізації, енергія появи, мас-спектр, мас-спектрометр.

## АННОТАЦИЯ

**Папп А.В. Масс-спектрометрия процессов ионизации и диссоциативной ионизации молекул аминокислот электронами. - Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.04 - физическая электроника. - ДВНЗ "Ужгородский национальный университет" Министерства образования и науки Украины, Ужгород, 2018.

Работа посвящена комплексному экспериментальному и теоретическому направлению исследований процессов ионизации и диссоциативной ионизации молекул аминокислот глицина, метионина, триптофана и аланина под действием медленных электронов ( $\leq 100$  эВ), сопровождающиеся фрагментацией указанных молекул, с последующим анализом продуктов распада.

Представлено описание физических процессов взаимодействия низкоэнергетических электронов (энергией  $\leq 100$  эВ) с многоатомными молекулами. Рассмотрены основные закономерности анализа спектров масс органических молекул при ионизации электронным ударом. В работе описано экспериментальную установку с магнитным масс-спектрометром МИ-1201. Проанализированы недостатки стандартных промышленных источников ионов и предложены меры по модернизации последних с целью возможности проведения масс-спектрометрических измерений соединений в газообразном состоянии.

В работе проведена идентификация основных пиков полученных масс-спектров. Несмотря на слабую относительную интенсивность пиков материнских ионов исследуемых молекул, было получено энергетические зависимости их выхода и энергии (потенциалы) их ионизации. Также были определены абсолютные величины энергий появления, основных ионных фрагментов исследуемых молекул аминокислот.

С целью установления наиболее вероятных механизмов их фрагментации под действием низкоэнергетических электронов были проанализированы длины и порядки связей нейтральных молекул с использованием найденных в работе величин энергий появления ионных фрагментов.

Впервые обнаружен выход двухзарядные ионных фрагментов из молекул аминокислот. Установлено их химический состав, и высказано предположение, что в механизм их образования.

Проведено сравнение динамики выхода фрагментов одинакового химического состава при фрагментации различных молекул аминокислот. Показано, что эти молекулы при фрагментации образуют целый ряд нейтральных и ионных фрагментов с одинаковой массой.

**Ключевые слова:** молекула, аминокислота, электрон, ион, ионизация, фрагментация, диссоциативная ионизация, энергия ионизации, энергия появления, масс-спектр, масс-спектрометр.

**ABSTRACT**

**Papp O.V. Mass-spectrometry of ionization and dissociative ionization processes of the amino acid molecules by electron impact.** – *Qualification scientific work. Manuscript.*

This thesis is submitted to acquire the scientific degree of Candidate of Physical and Mathematical Sciences, specialty 01.04.04 – Physical Electronics. – State Higher Educational Establishment “Uzhhorod National University”, Ministry of Education and Science of Ukraine, Uzhhorod, 2018.

Present thesis is dedicated to a complex experimental and theoretical investigation of the single and dissociative ionization of the amino acid molecules glycine, methionine, tryptophan and alanine under the slow ( $\leq 100$  eV) electron impact being accompanied by the above molecules fragmentation with subsequent analysis of the decay products.

To realize the task of the above studies, the electron-impact ionization mass-spectrometric technique was used being combined with the method of normally crossed molecular and electron beams. The experiments were carried out using a modified magnetic МИ-1201 mass-spectrometer. The mass-spectra of the above molecules have been measured together with the energy dependences of their ionization and dissociative ionization cross-sections. The experimental results obtained have been analyzed using the generalized gradient approach of the density functional theory (DFT) in order to find the principal mechanisms of the initial molecules dissociation.

The physical processes of the low-energy ( $\leq 100$  eV) electron interaction with the many-atom molecules have been described. The principal regularities of the analysis of the many-electron organic molecules mass-spectra at the electron impact have been considered.

The up to date state of the available methods of studying the ionization/dissociative ionization products have been examined, their advantages and shortcomings have been described. An analysis of the general pattern of the problem of studying the amino acid molecules (i.e. glycine, methionine, tryptophan and alanine) fragmentation has been presented.

It has been shown that the most of the available results were obtained in the photoionization studies, whereas the number of works on the electron-impact ionization is extremely scarce.

An experimental setup based on the magnetic МИ-1201 mass-spectrometer has been described. The main disadvantages of the conventional ion beam sources have been analyzed, the steps of their modification with the purpose to carry out the mass-spectrometric measurements for the gaseous species have been suggested.

The results of the magnetic МИ-1201 mass-spectrometer modification, namely, the ion source adaptation for working with the powdered substances, the three-electrode electron gun construction, the effusion molecular source construction and the detection and experiment control system modernization have been described. The control measurements have been carried out to calibrate the ion fragment mass scale and the incident electron energy scale.

The methods of mass-spectrometric studies of the amino acid molecules electron-impact fragmentation, the ionization thresholds for the parent molecules and the appearance potentials (energies) for the ionized products determination have been described. The theoretical approaches used to analyze the experimental results obtained have been considered.

The work considers the mass-spectra of the glycine, methionine, tryptophan and alanine molecules measured at different ionizing electron energies. The principal mass-spectra peaks have been identified. Despite the low relative intensity of the parent molecules ions, the energy dependences of their yield and the ionization potentials (energies) have been measured and obtained, respectively.

The absolute values of the appearance energies of the main ionic fragments of the molecules under study have been determined. In order to find the most probable mechanisms of their fragmentation due to the low-energy electron impact the bond lengths and orders of the neutral molecules have been analyzed using the above appearance energy values.

The dynamics of the yield of the fragments having the same chemical composition has been compared for the case of the different amino acid molecules. It has been shown that the above molecules at fragmentation produce a series of neutral and ionized fragments of the same mass.

**Key words:** molecule, amino acid, electron, ion, ionization, fragmentation, dissociative ionization, ionization energy, appearance energy, mass-spectrum, mass-spectrometer.

Підписано до друку: 03.01.2019 р.  
Формат 60x84/16. Умовн. друк. арк. 1,44. Зам. № 112. Наклад 110 прим.  
Видавництво УжНУ «Говерла».  
88000, м. Ужгород, вул. Капітульна, 18. E-mail: hoverla@i.ua

*Свідоцтво про внесення до державного реєстру  
видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції –  
Серія 3т № 32 від 31 травня 2006 року*