

ФРАГМЕНТАЦИЯ МОЛЕКУЛ АДЕНИНА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ИОНАМИ

© 2023 г. А. А. Басалаев^{1*}, В. В. Кузьмичев¹, М. Н. Панов¹, К. В. Симон¹, О. В. Смирнов¹

¹Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в редакцию 02.02.2023;

после доработки 16.02.2023;

принята в печать 20.02.2023

Исследован механизм процессов фрагментации ионов аденина (Ade^+ , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5^+$), происходящих при взаимодействии молекул, находящихся в газовой фазе, с ионами энергий порядка кэВ. Измерены относительные сечения различных элементарных процессов, осуществляющихся при однократных столкновениях ионов с молекулами. Экспериментально изучены каналы процессов фрагментации однозарядных ионов Ade^+ . Методом самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF) выполнен расчет геометрии молекул и однозарядных ионов Ade^+ , а также путей реакций основных экспериментально наблюдаемых каналов фрагментации этих ионов.

Ключевые слова: захват электронов, аденин, фрагментация молекулярных ионов, масс-спектрометрия, метод CASSCF.

DOI: 10.31857/S0207401X23100035, EDN: RMPETI

ВВЕДЕНИЕ

Аденин (Ade , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$), производное гетероциклической молекулы пурина, входит в состав нуклеиновых кислот ДНК и РНК (обозначается как А — одна из пяти букв генетического кода), а также в состав такой биологически важной молекулы, как аденозинтрифосфат. Биологическая значимость аденина инициировала большое количество работ по исследованию взаимодействия изолированных молекул аденина с ионизирующим вакуумным ультрафиолетовым (ВУФ) [1–5] излучением, воздействующим как на валентные электроны молекулы, так и на различные заряженные частицы, электроны [6–11] и ионы [12–17]. В большинстве этих работ для исследования радиационной устойчивости аденина использовали масс-спектрометрический анализ фрагментации молекулярных ионов, образующихся при ионизации молекул, находящихся в газовой фазе. Следует отметить, что такая методика исключает химические процессы, происходящие при взаимодействии излучения с растворами или твердым телом [18].

Применение фотоэлектронной спектроскопии позволило измерить величины потенциала ионизации и энергий связи валентных электронов аденина [1, 2, 5]. В этих работах отнесение пиков в экспериментально полученных спектрах электронов было выполнено с помощью *ab initio* расчетов.

Измерение интенсивности образования различных фрагментов в зависимости от энергии ВУФ-излучения позволило определить энергии появления различных фрагментов [3, 4]. В работе [4] было показано, что интенсивность образования ионов-фрагментов при фотоионизации аденина ультрафиолетовым излучением, быстро возрастает при изменении энергии фотонов от 12 до 21 эВ. Такая картина процесса ионизации принципиально отличается от ионизации электронным ударом. В работе [10] показано, что в диапазоне энергий электронов 40–100 эВ соотношение между пиками в масс-спектре, формируемом при ионизации аденина электронным ударом, практически не меняется. Это наблюдается и при ионизации электронным ударом молекулы тетрагидрофурана [19] в диапазоне энергий электронов 50–5000 эВ. Исключение из этого правила в работе [19] обнаружено только для ионов H^+ , которые не регистрировались в работе [10], и интенсивность образования которых увеличивалась с ростом энергии электронов. Это может быть объяснено тем, что с увеличением энергии электронов возрастает сечение процессов многократной ионизации, т.е. процессов, в которых с высокой вероятностью фрагментация молекулярных ионов сопровождается образованием протонов [20].

Взаимодействие молекул органических соединений с ионами носит более сложный характер из-за большого количества возможных элемен-

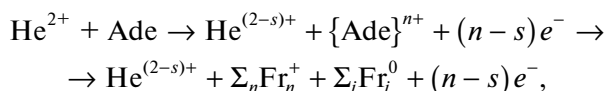
тарных процессов, имеющих сравнимые величины сечений. В первую очередь сечения этих процессов зависят от энергии налетающих ионов. Для медленных столкновений, когда скорость налетающего иона (V_p) меньше скорости электронов, участвующих в процессе ($V_p < 1$ а.е. = $2.18 \cdot 10^8$ см/с или $E_p < 25$ кэВ/а.е.м.), основными по величине сечения являются процессы, сопровождаемые захватом электронов. При более высоких энергиях столкновения начинают играть значительную роль процессы ионизации [16]. Кроме того, фрагментация образовавшихся в процессе захвата одного электрона ионов зависит от электронной структуры налетающего иона, которая определяет электронное возбуждение образующегося молекулярного иона [13, 21].

Цель данной работы — исследование механизма радиационных повреждений изолированных молекул Ade, вызванных взаимодействием с ионами He^{2+} с энергией $E_p = 4$ кэВ/а.е.м. (скорость $V_p = 0.41$ а.е.). Выбор налетающих ионов основан на том, что простой качественный анализ [21] позволяет предположить, что в процессе захвата одного электрона будут образовываться ионы аденина с относительно невысокой степенью возбуждения. С другой стороны, процессы захвата двух электронов позволят исследовать фрагментацию многозарядных и возбужденных промежуточных молекулярных ионов.

Для изучения механизма фрагментации однозарядных молекулярных ионов Ade^+ были выполнены квантовохимические расчеты. Выбор каналов фрагментации однозарядных молекулярных ионов для анализа проводили на основании экспериментальных масс-спектров ионов-фрагментов, образующихся в процессе захвата одного электрона ионами He^{2+} .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Настоящая работа была выполнена с использованием экспериментальной методики, ранее примененной при исследовании взаимодействия ионов с основаниями нуклеиновых кислот и дипептидами [17, 20, 22]. Эксперимент основан на измерении относительных сечений различных элементарных процессов, происходящих с изменением зарядового состояния партнеров столкновения:



где $\{\text{Ade}\}^{n+}$ — образующееся в процессе захвата ионом He^{2+} s электронов ($s = 1, 2$) промежуточное состояние молекулярного иона с зарядом n , $(n-s)$ — число возникающих в процессах захвата свободных электронов, Fr_n^+ — ионы-фрагменты, как

правило, однозарядные, Fr_i^0 — нейтральные фрагменты. Зарядовые состояния взаимодействующих частиц описаны тремя числами $\{2(2-s)n\}$. Относительные сечения соответствующих процессов обозначаются как $\sigma_n^{2(2-s)}$.

Зарядовое состояние налетающих ионов после взаимодействия определялось электростатическим анализатором. Момент времени регистрации ионов He^+ или атомов He , образовавшихся после захвата одного или двух электронов, служил стартовым сигналом для регистрирующей системы. Сигналы детектора времяпролетного масс-спектрометра регистрировались в “многоstopовом” режиме. Ионно-оптическая система масс-спектрометра обеспечивала полный сбор образовавшихся в газовой струе ионов-фрагментов с начальными энергиями до 9 эВ.

Определение величин относительных сечений процессов изменения зарядового состояния партнеров столкновений проводили на основе анализа масс-спектров, полученных после вычитания фоновой составляющей и нормированных на интеграл тока пучка налетающих ионов. При обработке результатов измерений формировались масс-спектры для процессов с одновременным образованием одного, двух, трех или четырех заряженных молекулярных фрагментов. Таким образом, были разделены процессы одноэлектронного захвата {211}, захвата электрона с ионизацией {212} и захвата электрона с двукратной ионизацией {213}. Также были разделены процессы, обусловленные захватом двух электронов: двухэлектронный захват {202}, захват двух электронов с ионизацией {203} и захват двух электронов с двукратной ионизацией {204}. Типичный масс-спектр молекулярных фрагментов, образующихся при взаимодействии ионов He^{2+} с изолированными молекулами Ade в процессе одноэлектронного захвата {211}, приведен на рис. 1.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Целью квантовохимических расчетов был анализ путей реакций основных, экспериментально наблюдаемых каналов фрагментации ионов Ade^+ . Расчет параметров нейтральной молекулы аденина и однозарядного молекулярного иона (вставка на рис. 1) проводился по программе GAMESS-US [23] в полноэлектронном корреляционно-согласованном атомном базисном наборе *cc-pVDZ* методом самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF). Такие расчеты успешно применяются для определения геометрических и энергетических параметров молекул органических веществ (см., например [24–26]).

При выполнении расчетов для каждого из рассматриваемых каналов фрагментации молекуляр-

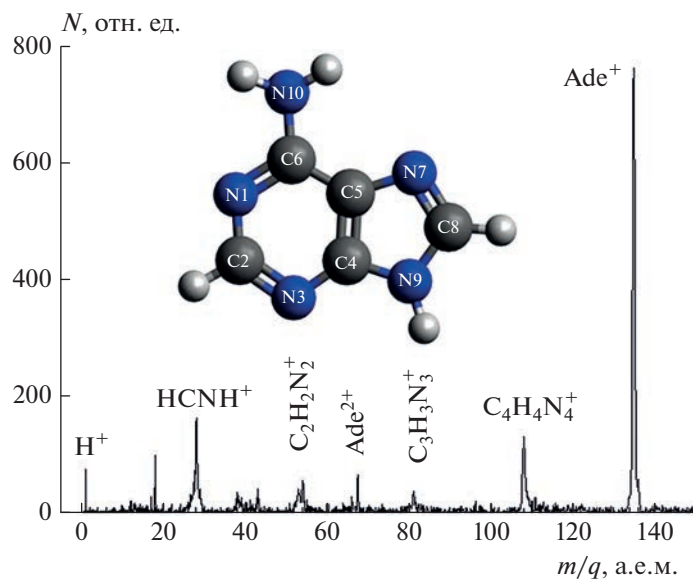


Рис. 1. Масс-спектр фрагментов, образовавшихся в процессе одноэлектронного захвата {211}, при столкновении ионов He^{2+} с молекулами аденина. Температура печи – 207 °С. На вставке – структурная формула молекулы аденина.

ного иона строилось свое модельное пространство локализованных активных орбиталей в зависимости от разрываемых химических связей. Далее его дополняли дважды занятыми и вакантными виртуальными орбиталями до CASSCF(10,10) с целью передать электронную корреляцию в сопряженной системе двойных связей. При образовании молекулярного иона один электрон уходит из активного пространства и его состояние описывается методом CASSCF(9,10). Общая методика построения активных пространств представлена в работе [27]. Для визуализации полученных результатов квантовохимических расчетов использовалась программа wxMacMolPlt [28].

Таким образом, при расчете путей реакции для различных каналов фрагментации использовали различные активные пространства, что привело к разным значениям параметров молекулы Ade и иона Ade⁺ (табл. 1). В табл. 1 приведены средние значения рассчитанных длин связи для семи различных пространств локализованных активных орбиталей (см. рис. 1) и среднее квадратичное отклонение. Как видно из приведенных данных, рассчитанные длины связей хорошо согласуются с расчетами, выполненными в рамках теории функционала плотности (DFT) [7, 29] и экспериментом [29]. Вычисленные нами также для семи различных пространств локализованных активных орбиталей значения вертикального потенциала ионизации молекулы аденина $IP_v = (7.90 \pm \pm 0.07)$ эВ хорошо согласуются с экспериментальными и расчетными данными [7, 30].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Относительные сечения процессов {2(2 – s)n}

Относительные величины сечений процессов изменения зарядового состояния партнеров столкновений приведены в табл. 2. Как видно из приведенных данных, при взаимодействии иона He^{2+} с молекулами Ade основной по величине сечения – процесс одноэлектронного захвата {211}, эффективно осуществляющийся при больших параметрах удара ~4–10 а.е. [21].

Образование свободных протонов в результате взаимодействия молекул Ade с ионами обусловлено в основном многоэлектронными процессами, т.е. происходит при фрагментации образующихся молекулярных ионов $\{\text{Ade}\}^{n+}$ $n \geq 2$ (табл. 2). Очевидно, что многоэлектронные процессы эффективно осуществляются при меньших параметрах удара, чем процесс одноэлектронного захвата [31]. Этот факт необходимо учитывать при анализе взаимодействия ионов килоэлектрон-вольтовых энергий с конденсированными средами, в которых столкновения при больших параметрах удара не происходят.

Фрагментация однозарядных ионов Ade⁺

В табл. 3 приведены основные ионы-фрагменты, образующиеся в процессе одноэлектронного захвата при взаимодействии ионов He^{2+} с молекулами Ade. Приведенные в таблице фрагменты составляют 89% наблюдаемого спектра. Однозарядные молекулярные ионы Ade⁺ образовавшиеся в

Таблица 1. Величины длины связи R в молекулах Ade и ионах Ade⁺

Тип связи	$R(\text{Ade}), \text{\AA}$				$R(\text{Ade}^+), \text{\AA}$			$R(\text{Ade}^+) - R(\text{Ade})$
	Эксперимент [29]	DFT [7]	DFT [29]	CASSCF	DFT [7]	DFT [29]	CASSCF	
N1–C2	1.35	1.355	1.341	1.346 ± 0.005	1.327	1.312	1.310 ± 0.015	–0.036
C2–N3	1.32	1.351	1.333	1.326 ± 0.018	1.400	1.381	1.387 ± 0.028	0.061
N3–C4	1.34	1.350	1.336	1.336 ± 0.016	1.317	1.298	1.286 ± 0.007	–0.049
C4–C5	1.36	1.404	1.395	1.377 ± 0.010	1.433	1.430	1.430 ± 0.006	0.053
C5–C6	1.39	1.411	1.409	1.416 ± 0.005	1.429	1.435	1.448 ± 0.012	0.032
C6–N1	1.35	1.360	1.341	1.333 ± 0.022	1.379	1.355	1.357 ± 0.022	0.024
C6–N10	1.35	1.355	1.350	1.349 ± 0.006	1.328	1.320	1.301 ± 0.002	–0.048
C4–N9	1.36	1.384	1.376	1.377 ± 0.014	1.395	1.386	1.381 ± 0.006	0.004
N9–C8	1.35	1.393	1.379	1.372 ± 0.004	1.364	1.352	1.349 ± 0.008	–0.022
C8–N7	1.31	1.326	1.306	1.299 ± 0.020	1.365	1.343	1.332 ± 0.021	0.033
N7–C5	1.38	1.400	1.384	1.389 ± 0.002	1.356	1.336	1.332 ± 0.006	–0.057

процессе {211}, с высокой вероятностью фрагментации, и ее сечение составляет 65% от полного сечения σ_1^{21} . Тем не менее недиссоциированный молекулярный ион Ade⁺ с массой $m = 135$ а.е.м. является основным по величине в масс-спектре. Пик с массой $m = 136$ а.е.м. обусловлен изотопной составляющей и имеет интенсивность 6.5 отн.ед. (при относительной интенсивности Ade⁺, составляющей 100 отн.ед.), что хорошо согласуется с расчетными данными 7.3 отн.ед. [32].

Как видно из приведенных данных, масс-спектр ионов-фрагментов, образующихся при захвате одного электрона ионами He²⁺, имеет много общего с масс-спектром фрагментов, образующихся при ионизации молекулы аденина электронным ударом [33], что указывает на невысокое возбуждение образующихся в процессе захвата молекулярных ионов. При более высоком возбуждении, которое происходит при захвате ионом Ne⁺ од-

ного из внутренних валентных электронов [21], относительная интенсивность недиссоциированного иона C₅H₅N₅⁺ значительно уменьшается.

Ионы-фрагменты формируют в масс-спектре группы, локализованные около пиков с массами, соответствующими потере молекулярным ионом от одной до четырех групп HCN. Идентификация наблюдаемых пиков была основана на том, что образование фрагментов требует минимального количества разрываемых связей и минимальной перегруппировки атомов между образующимися частицами – ионом и нейтральными фрагментами. В частности, поэтому фрагмент с массой $m = 108$ а.е.м. был идентифицирован, как ион C₄H₄N₄⁺, а не как имеющий такую же массу ион C₂H₂N₅⁺. При идентификации более легких фрагментов учитывались вероятные процессы миграции атомов водорода.

Анализ возможных каналов процессов фрагментации проводился на основании структурной схемы молекулы представленной на рис. 1 и изменения длин связей после ионизации, приведенных в табл. 1. Молекулярный ион C₄H₄N₄⁺, наиболее вероятно, образуется за счет потери молекулярным ионом Ade⁺ группы HCN. Авторы работ [3, 7, 8] на основании расчетов энтальпии реакции делают вывод о том, что наиболее вероятным каналом образования иона C₄H₄N₄⁺ является разрыв связей C2–N3 и N1–C6, которые, как видно из табл. 1, при ионизации молекулы удлиняются. В результате проведенных расчетов путей реакции оказалось, что рассматриваемая реакция может протекать двумя путями, при которых связи C2–N3 и N1–C6 разрываются либо последовательно, либо одновременно. Точки стационарно-

Таблица 2. Относительные величины сечения элементарных процессов {2(2 – s)n}; относительное количество протонов, образующихся в процессе {2(2 – s)n} в зависимости от общего числа зарегистрированных протонов

Процесс	σ , отн.ед.	$N_{s,n}(\text{H}^+)/\Sigma_{s,n}N_{s,n}(\text{H}^+)$, %
$\Sigma_n\{21n\}$	67.8 ± 6.7	20.5 ± 2
{211}	63.9 ± 6.5	15.0 ± 2
{212}	3.6 ± 0.4	4.9 ± 0.7
{213}	0.2 ± 0.1	0.6 ± 0.2
$\Sigma_n\{20n\}$	32.2 ± 3.5	79.5 ± 7.5
{202}	30.7 ± 3.5	73.9 ± 7.5
{203}	1.4 ± 0.3	5.5 ± 1
{204}	0.1 ± 0.05	0.1 ± 0.05

сти вдоль этих путей фрагментации показаны на рис. 2. За начало отсчета энергии взята полная энергия катиона Ade^+ в оптимальной геометрии нейтральной молекулы ($E = -464.395337$ а.е.), что соответствует приближению внезапного изменения зарядового состояния. Начальное состояние на рис. 2 соответствует энергии иона Ade^+ в оптимальной геометрии.

Реакция по последовательному пути начинается с разрыва химической связи $\text{C2}-\text{N3}$ и через первую точку переходного состояния (TS1) приводит к промежуточному минимуму (IS1). В промежуточном минимуме (IS1) фрагмент HCN связан с катионом $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4^+$ донорно-акцепторной связью $\text{N1}-\text{C6}$ с длиной $1.426 \text{ \AA}$. Разрыв этой связи приводит к потере группы HCN через вторую точку переходного состояния (TS2). В случае последовательного разрыва связей активационный барьер определяется энергией второго переходного состояния и равен 2.287 эВ , что в сумме с вертикальным потенциалом ионизации молекулы аденина, полученного при выбранном в данном случае активном пространстве ($\text{IP}_v = 7.97 \text{ эВ}$), дает энергию появления иона $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4^+$, равную 10.26 эВ . При одновременном разрыве связей существует только одно переходное состояние (TS1^*) с энергией 3.850 эВ , которое определяет активационный барьер и, следовательно, энергию появления иона $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4^+$, равную 11.82 эВ . По обоим путям реакция — эндотермическая с энергетическим эффектом 2.09 эВ .

Вторая возможность отрыва группы HCN из шестичленного цикла молекулы связана с разрывом связей $\text{N3}-\text{C4}$ и $\text{N1}-\text{C2}$, которые в процессе ионизации молекулы, в отличие от рассмотренного выше случая, укорачиваются (табл. 1). В данном случае осуществляется только процесс с одновременным разрывом связей (рис. 3). Активационный барьер реакции (5.02 эВ) определяется переходным состоянием TS1 , который с учетом вертикального потенциала ионизации, полученного при выбранном в данном случае активном пространстве ($\text{IP}_v = 7.61 \text{ эВ}$), дает энергию появления иона $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4^+$ в 12.63 эВ . Эндотермический эффект реакции составляет 4.03 эВ .

Отрыв группы HCN возможен и при разрыве связей $\text{N7}-\text{C5}$ и $\text{N9}-\text{C8}$ в пятичленном кольце молекулы. Эти связи, как следует из табл. 1, в процессе ионизации также укорачиваются. Точки стационарности пути фрагментации показаны на рис. 4. Реакция начинается с разрыва химической связи $\text{C8}-\text{N9}$ и через первую точку переходного состояния TS1 приводит к промежуточному минимуму IS1 , в котором фрагмент HCN удерживается донорно-акцепторной связью $\text{C5}-\text{N7}$. Отрыв фрагмента HCN осуществляется через второе

Таблица 3. Относительные величины интенсивности* ионов-фрагментов, образующихся в процессе одноэлектронного захвата {211} при столкновении ионов He^{2+} и Ne^+ [20] с молекулами Ade и при ионизации молекул Ade электронами [33]

Ион-фрагмент	m , а.е.м.	$\sigma_1^{21}(\text{He}^{2+})$	$\sigma_1^{10}(\text{Ne}^+)$	$\sigma_{ion}(\text{el})$
H^+	1	12.2	11.1	
C^+	12	5.4	7.6	
CH^+	13	4.0	3.6	
$\text{N}^+, \text{CH}_2^+$	14	1.9	12.3	
CN^+	26	4.9	19.0	
HCN^+	27	11.3	131.1	1.9
CH_2N^+	28	39.4	2050.6	18.5
CH_3N^+	29	10.8	333.0	3.6
C_2N^+	38	6.5	118.4	2.4
C_2HN^+	39	4.5	208.5	2.2
$\text{CN}_2^+, \text{C}_2\text{H}_2\text{N}^+$	40	2.4	249.5	1.6
CH_3N_2^+	43	4.9	302.9	4.4
C_2N_2^+	52	2.9	103.9	0.5
C_2HN_2^+	53	8.6	784.6	7.6
$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2^+$	54	9.4	649.2	11.2
$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2^+$	55	2.2	259.3	2.4
$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2^+$	56	1.1	44.8	1.5
C_3N_2^+	64	1.4	61.5	0.8
C_3HN_2^+	65	1.3	302.5	1.8
$\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2^+, \text{C}_2\text{N}_3^+$	66	2.9	331.2	6.3
Ade^{2+}	67.5	6.2	123.4	0.0
$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_3^+$	70	1.3	21.5	3.6
$\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3^+$	80	2.2	311.6	3.3
$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3^+$	81	4.9	140.1	9.7
$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4^+$	108	17.3	34.6	27.0
$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_4^+$	109	6.8	10.3	1.7
$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_5^+$	134	3.0	25.0	3.0
Ade^+	135	100.0	100.0	100.0
Ade^+	136	6.5	7.0	7.6

* Данные нормированы на интенсивность пика с массой 135 а.е.м.

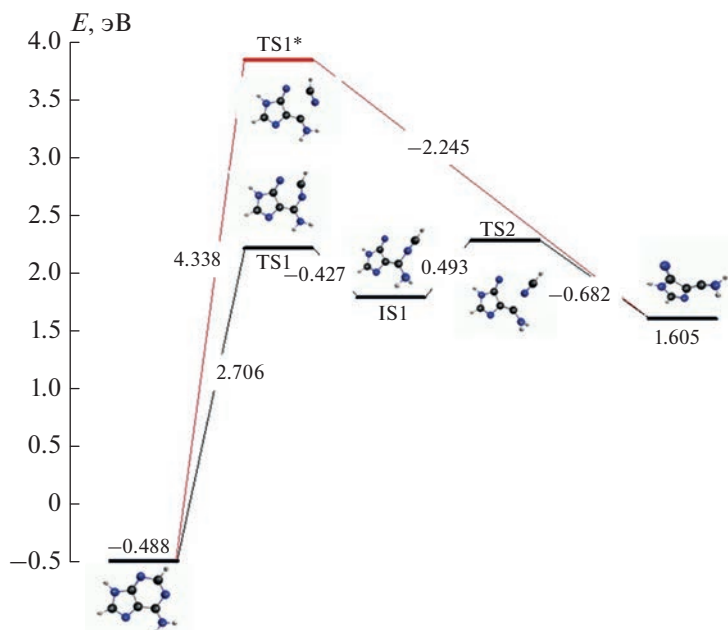


Рис. 2. Точки стационарности вдоль пути фрагментации при разрыве связей C2–N3 и N1–C6 в шестичленном цикле иона Ade^+ . Начало отсчета энергии – полная энергия катиона Ade^+ в оптимальной геометрии нейтральной молекулы

переходное состояние TS2 и второй промежуточный минимум с энергией 3.52 эВ. Активационный барьер реакции (3.54 эВ) определяется переходным состоянием TS2, который с учетом вертикального потенциала ионизации, полученного при выбранном в данном случае активном про-

странстве ($\text{IP}_v = 7.80$ эВ), дает энергию появления иона $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4^+$ в 11.34 эВ. Эндотермический эффект реакции – 3.90 эВ.

Сравнение вычисленных энергий появления иона $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4^+$ с экспериментально полученными при исследовании ионизации аденина ВУФ-излучением (11.56 эВ [3], 12.3 эВ [4]) и электронным ударом (11.7 эВ [8], 11.3 эВ [10]) показывают, что все рассмотренные каналы энергетически возможны. Вероятно, многоступенчатый процесс последовательного разрыва связей C2–N3 и N1–C6 (рис. 2), имеющий минимальную энергию появления, осуществляется вследствие его наибольшей длительности из всех рассмотренных процессов только при минимально необходимой энергии возбуждения молекулярного иона, и поэтому маловероятен.

Образование более легких фрагментов в масс-спектрах авторы работ [3, 4, 8, 10] связывают с последовательной потерей ионом Ade^+ нескольких нейтральных фрагментов HCN. Мы выполнили расчет пути фрагментации иона $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4^+$ (рис. 5), образовавшегося в результате процесса, представленного на рис. 2, и имеющего минимальный из рассмотренных процессов эндотермический эффект реакции. Процесс фрагментации имеет активационный барьер 3.905 эВ, что с учетом энергии появления иона $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4^+$ в процессе, происходящем при одновременном разрыве связей, дает для иона $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3^+$ энергию появления, рав-

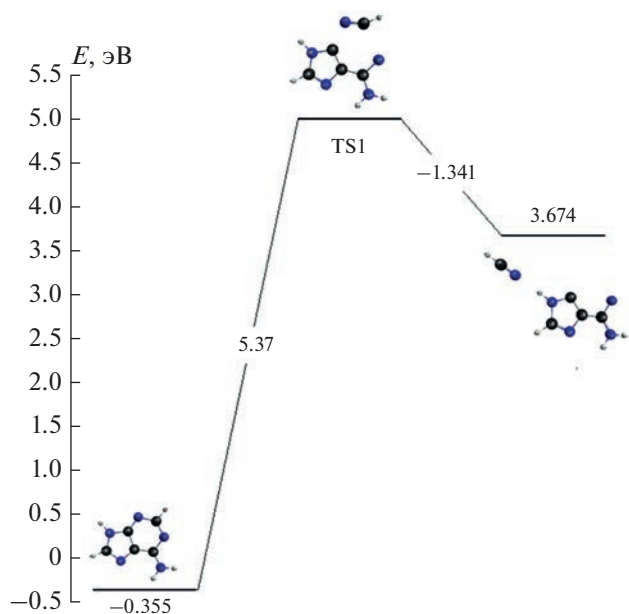


Рис. 3. Точки стационарности вдоль пути фрагментации при разрыве связей N3–C4 и N1–C2 в шестичленном цикле иона Ade^+ .

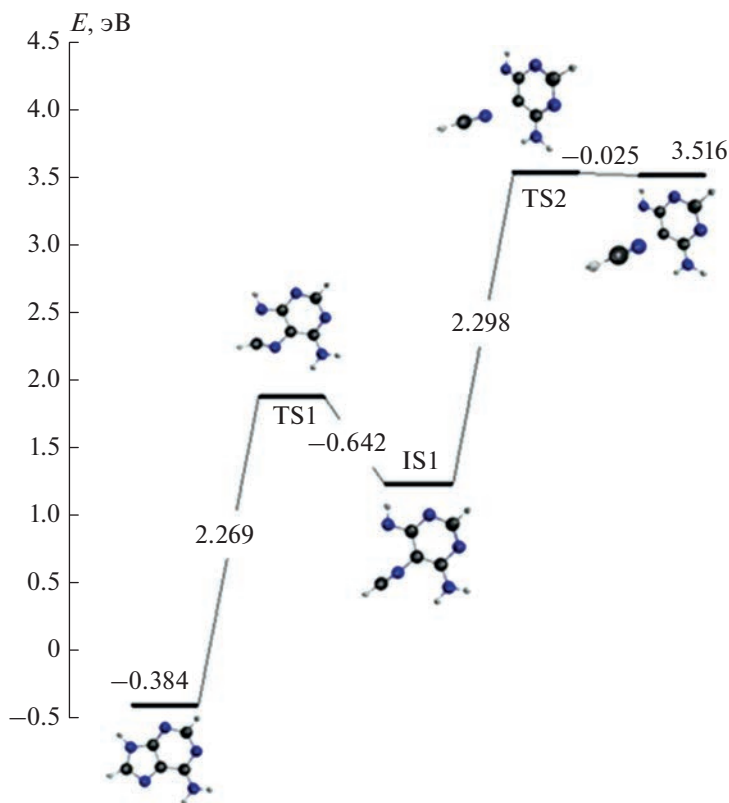


Рис. 4. Точки стационарности вдоль пути фрагментации при разрыве связей N7—C5 и N9—C8 в пятичленном цикле иона Ade^+ .

ную 15.73 эВ. Расчетная величина энергии появления иона $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3^+$ в результате последовательной потери двух фрагментов HCN существенно превышает экспериментальные данные (12.8 эВ [3], 12.4 эВ [4], 14.1 эВ [8], 13.1 эВ [10]).

Очевидно, что энергия появления ионов, локализованных в диапазоне значений масс 26—29 а.е.м., при последовательной потере трех фрагментов HCN будет еще выше, что не согласуется с экспериментальными данными (для пика с массой 28 а.е.м. — 13.1 эВ [3], 12.9 эВ [4], 13.1 эВ [8], 12.9 эВ [10]). Таким образом, более вероятным представляется осуществление процессов с простым разрывом химических связей в исходном молекулярном ионе.

Результаты расчета пути реакции отрыва фрагмента HCNH^+ с массой 28 а.е.м. вследствие одновременного разрыва химических связей N7—C8 и N9—C4 в пятичленном цикле Ade^+ приведены на рис. 6. Образование заряженного фрагмента HCNH^+ соответствует минимуму с энергией 5.27 эВ. Активационный барьер реакции (5.37 эВ) определяется переходным состоянием TS1, который с учетом вертикального потенциала ионизации, полученного при выбранном в данном случае активном пространстве ($\text{IP}_v = 7.94$ эВ), дает энергию

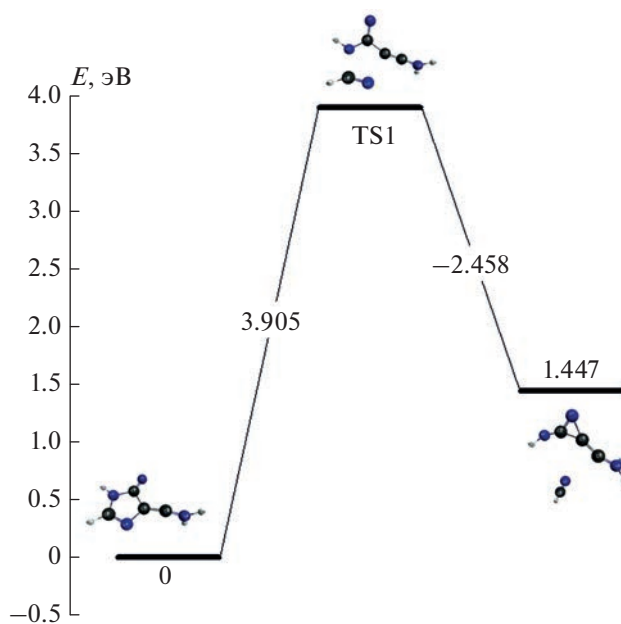


Рис. 5. Точки стационарности вдоль пути фрагментации (процесс представлен на рис. 2) при разрыве связей N9—C8 и N7—C5 в ионе $\text{C}_4\text{N}_4\text{H}_4^+$, образовавшегося после вылета фрагмента HCN из иона Ade^+ вследствие разрыва связей C2—N3 и N1—C6. Начало отсчета энергии — полная энергия катиона $\text{C}_4\text{N}_4\text{H}_4^+$.

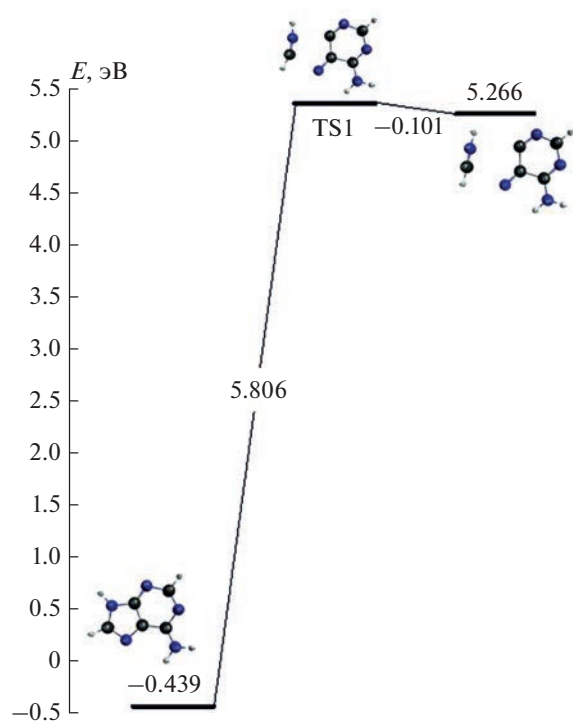


Рис. 6. Точки стационарности вдоль пути фрагментации при разрыве связей N7–C8 и N9–C4 в пятичленном цикле иона Ade^+ .

появления иона HCNH^+ , равную 13.21 эВ. Эндотермический эффект реакции – 5.71 эВ.

Альтернативный процесс, ведущий к образованию пика с массой 28 а.е.м., может быть связан с разрывом связей N1–C6 и C5–N6 в шестичленном цикле иона аденина. Однако расчет показывает, что рассматриваемый процесс не ведет к потере CNH_2 или образованию иона CNH_2^+ , а оказывается многостадийным процессом с последовательным разрывом химических связей (рис. 7). Путь реакции начинается с перегруппировки шестичленного цикла с образованием химической связи между атомами N1–C5. Этот процесс имеет точку переходного состояния TS1 с энергией 3.70 эВ. В первом промежуточном минимуме IS1 фрагмент H_2NC остается связанным с атомами N1 и C5. Разрыв химической связи C5–C6 происходит в точке переходного состояния TS2, что приводит к формированию промежуточной конформации TC1. Образование структуры, соответствующей третьему переходному состоянию TS3, сопровождается переносом протона от атома N10 к атому C6 в фрагменте H_2NC . Потеря фрагмента HCNH^+ происходит в результате разрыва химической связи N1–C6. Активационный барьер реакции (4.59 эВ) определяется переходным состоянием

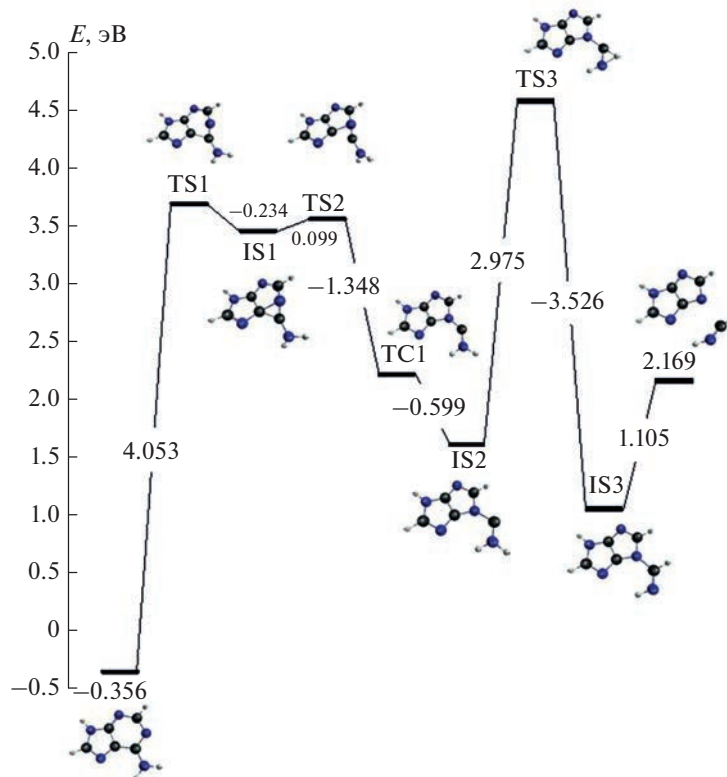


Рис. 7. Точки стационарности вдоль пути фрагментации при разрыве связей N1–C6 и C5–N6 в шестичленном цикле иона Ade^+ .

TS3, который с учетом вертикального потенциала ионизации, полученного при выбранном в данном случае активном пространстве ($IP_v = 7.84$ эВ), дает энергию появления иона $HCNH^+$, равную 12.43 эВ. Эндотермический эффект реакции — 2.53 эВ.

Вероятно, рассмотренный выше многоступенчатый процесс последовательного разрыва связей, имеющий минимальную энергию появления, осуществляется вследствие его длительности только при минимально необходимой энергии возбуждения молекулярного иона, и поэтому маловероятен по сравнению с процессом, представленным на рис. 6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерения относительных сечений процессов изменения зарядового состояния партнеров столкновения показали, что при взаимодействии ионов He^{2+} килоэлектронвольтовых энергий с молекулами аденина процесс захвата одного электрона имеет наибольшее сечение. Выделены вклады процессов захвата с ионизацией в полные сечения процессов захвата электронов. Показано, что образование свободных протонов происходит в многоэлектронных процессах с образованием промежуточных молекулярных ионов Ade^{n+} ($n \geq 2$). Исследование фрагментации молекулярных ионов Ade^+ , образующихся в процессе одноэлектронного захвата показали их высокую устойчивость к фрагментации при захвате одного из валентных электронов, имеющих минимальные энергии связи. В результате квантово-химических расчетов методом самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF) путей реакции фрагментации молекулярных ионов Ade^+ были получены энергии появления фрагментов $C_4H_4N_4^+$ и $HCNH^+$, хорошо согласующиеся с измеренными экспериментально. Анализ величины активационных барьеров показал, что рассматриваемый в литературе процесс последовательного отрыва группы CHN , ведущий к образованию ионов $C_kH_kN_k^+$ ($k = 1-3$) энергетически маловероятен.

Авторы благодарят вычислительный центр ФТИ им. А.Ф. Иоффе за предоставленные ресурсы кластера высокопроизводительных вычислений.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lin J., Yu C., Peng S. I. Akiyama et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 4627.

2. Urano S., Yang X., LeBreton P.R. // J. Mol. Struct. 1989. V. 214. P. 315.
3. Jochims H.-W., Schwell M., Baumgärtel H. et al. // Chem. Phys. 2005. V. 314. № 1–3. P. 263; <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.03.008>
4. Pilling S., Lago A.F., Coutinho L.H. et al. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2007. V. 21. № 22. P. 3646; <https://doi.org/10.1002/rcm.3259>
5. Trofimov A.B., Schirmer J., Kobychiev V.B. et al. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2006. V. 39. № 2. P. 305; <https://doi.org/10.1088/0953-4075/39/2/007>
6. Sethi S.K., Gupta S.P., Jenkins E.E.J. et al. // Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 12. P. 3349.
7. Minaev B.F., Shafranyosh M.I., Svida Yu.Yu. et al. // J. Chem. Phys. 2014. V. 140. № 17. P. 175101; <https://doi.org/10.1063/1.4871881>
8. Dawley M.M., Tanze K., Cantrell P. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. № 45. P. 25039; <https://doi.org/10.1039/C4CP03452J>
9. Rahman M.A., Krishnakumar E. // J. Chem. Phys. 2016. V. 144. № 16. P. 161102; <https://doi.org/10.1063/1.4948412>
10. Van der Burgt P.J.M., Finnegan S., Eden S. // Eur. Phys. J. D. 2015. V. 69. P. 173; <https://doi.org/10.1140/epjd/e2015-60200-y>
11. Дьяков Ю.А., Пузанков А.А., Адамсон С.О. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 10. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20100040>
12. Bernard J., Brédy R., Chen L. et al. // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 2006. V. 245. № 1. P. 103; <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.11.086>
13. Alvarado F., Bari S., Hoekstra R., Schlathölter T. et al. // J. Chem. Phys. 2007. V. 127. № 3. P. 034301.
14. Martin S., Brédy R., Allouche A.R. et al. // Phys. Rev. A. 2008. V. 77. P. 062513; <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.77.062513>
15. Montagne G., Bernard J., Martin S. et al. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2009. V. 42. № 7. 075204; <https://doi.org/10.1088/0953-4075/42/7/075204>
16. Tabet J., Eden S., Feil S. et al. // Intern. J. Mass Spectrom. 2010. V. 292. № 1. P. 53; <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2010.03.002>
17. Афросимов В.В., Басалаев А.А., Морозов Ю.Г. и др. // ЖТФ. 2012. Т. 82. № 5. С. 16.
18. De Vries M.S., Hobza P. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2007. V. 58. P. 585; <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.57.032905.104722>
19. Fuss M., Muñoz A., Oller J.C. et al. // Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys. 2009. V. 80. № 5. 052709; <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.80.052709>
20. Басалаев А.А., Кузьмичев В.В., Панов М.Н. и др. // ЖТФ. 2022. Т. 92. № 7. С. 978; <https://doi.org/10.21883/JTF.2022.07.52654.309-21>
21. Басалаев А.А., Кузьмичев В.В., Панов М.Н. и др. // Письма в ЖТФ. 2022. Т. 48. № 17. С. 13; <https://doi.org/10.21883/PJTF.2022.17.53280.19238>
22. Basalaev A.A., Kuz'michev V.V., Panov M.N. et al. // Radiat. Phys. Chem. 2022. V. 193. № 4. P. 109984; <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.109984>

23. *Barca G.M.J., Bertoni C., Carrington L. et al.* // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. № 15. Article 154102.
24. *Дьяков Ю.А., Адамсон С.О., Ванг П.К. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 10. С. 22;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21100034>
25. *Дьяков Ю.А., Адамсон С.О., Ванг П.К. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 85;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22060036>
26. *Храпковский Г.М., Аристов И.В., Егорова Д.Л. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 9. С. 19;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22070068>
27. *Schmidt M.W., Gordon M.S.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 1998. V. 49. P. 233.
28. *Bode B.M., Gordon M.S.* // J. Mol. Graph. Model. 1998. V. 16. № 3. P. 133.
29. *Improta R., Scalmani G., Barone V.* // Intern. J. Mass Spectrom. 2000. V. 201. P. 321.
30. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database. NIST Standard Reference Database Number 101. 2022;
<https://doi.org/10.18434/T47C7Z>
31. *Басалаев А.А., Панов М.Н.* // ЖТФ. 2019. Т. 89. № 3. С. 342;
<https://doi.org/10.21883/JTF.2019.03.47166.299-18>
32. Mass Spectrum Interpreter Version 2; <https://chemdata.nist.gov/mass-spc/interpreter/>
33. NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69;
<https://doi.org/10.18434/T4D303>