

ФРАГМЕНТАЦИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ ПРИ ЗАХВАТЕ ОДНОГО ЭЛЕКТРОНА ДВУХЗАРЯДНЫМИ ИОНАМИ

© 2024 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 10.11.2023;

после доработки 13.12.2023;

принята в печать 20.12.2023

Методом времяпролетной масс-спектрометрии исследованы процессы фрагментации ионов аденина (Ade , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$) и циклодиглицина (DKP , $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$), образующихся в процессах захвата одного электрона при взаимодействии молекул, находящихся в газовой фазе, с ионами C^{2+} и O^{2+} с энергией 12 кэВ. Экспериментально обнаруженная зависимость относительного сечения фрагментации молекулярных ионов от вида налетающего иона качественно объяснена в рамках квазимолекулярной модели. Многоконфигурационным методом самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF) выполнены расчеты путей экспериментально наблюдаемых реакций фрагментации ионов Ade^+ и DKP^+ . Вычисленные значения энергии появления фрагментов хорошо согласуются с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

Ключевые слова: гетероциклические соединения, циклодиглицин, аденин, захват одного электрона, фрагментация молекулярных ионов, массспектрометрия, метод CASSCF, квазимолекулярная модель.

DOI: 10.31857/S0207401X24120018

1. ВВЕДЕНИЕ

Среди биологически значимых молекул особое место занимают гетероциклические соединения. В первую очередь это пять азотистых оснований нуклеиновых кислот, которые являются буквами генетического кода и представляют собой небольшие ароматические кольцевые структуры. Во-вторых, это циклические пептиды, простейшими из которых являются дипептиды, представляющие собой производные 2,5-дикетопиразина (DKP) или циклодиглицина.

Гетероциклические молекулы, в отличии от молекул многих других органических веществ, в процессах однократной ионизации, не сопровождающихся значительным возбуждением образующихся молекулярных ионов, с высокой вероятностью не подвергаются процессу фрагментации. Относительно невысокое возбуждение молекулярных ионов характерно для процессов фотоионизации при энергии фотонов менее 15 эВ, не позволяющей удалять внутренние валентные электроны [1–5], и ионизации электронным ударом [6–8]. Ионизация молекул при взаимодействии с ионами сильно зависит от скорости нале-

тающих ионов. При скорости столкновений, превышающей скорость удаляемых электронов, доминирует процесс ионизации, ведущий к образованию свободного электрона. При скоростях столкновений, меньших скорости удаляемых электронов, доминирует процесс захвата электрона налетающим ионом [9]. Ионизация молекул в результате процесса захвата одного из внешних электронов ионами также приводит к образованию молекулярных ионов в состояниях с невысоким возбуждением, однако, если происходит захват одного из внутренних валентных электронов, образующийся возбужденный молекулярный ион фрагментирует с высокой вероятностью [10–13].

Цель настоящей работы – исследование механизма радиационных повреждений изолированных молекул аденина (Ade , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$) и DKP путем измерения относительных сечений фрагментации однозарядных молекулярных ионов, образующихся в процессе захвата одного электрона ионами C^{2+} и O^{2+} с энергией 12 кэВ. Выбор партнеров столкновений был сделан на основании предположения о том, что для этих систем будет

наблюдалась сильная зависимость сечений фрагментации от иона-снаряда, захватывающего электрон [12, 13]. Для анализа механизма фрагментации однозарядных молекулярных ионов многоконфигурационным методом самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF) был выполнен расчет путей реакций основных экспериментально наблюдавшихся каналов фрагментации.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Настоящая работа выполнена с использованием экспериментальной методики, ранее примененной при исследовании взаимодействия ионов с различными биологически значимыми молекулами, находящимися в газовой фазе [12, 14, 15]. Методика основана на применении времяпролетного масс-спектрометра для анализа масс молекулярных фрагментов, образующихся при захвате одного электрона налетающим ионом при взаимодействии ионного пучка с эмиссионной струей молекул. Анализ масс-спектров показал, что состав молекулярной струи в процессе сублимации не менялся в диапазоне температур $T = 190\text{--}220\text{ }^{\circ}\text{C}$ для аденина и $T = 170\text{--}276\text{ }^{\circ}\text{C}$ для циклодиглицерина.

Область взаимодействия сталкивающихся частиц находится в однородном электрическом поле, которое вытягивает молекулярные ионы в ионно-оптическую систему масс-спектрометра, обеспечивающую полный сбор ионов-фрагментов с начальными энергиями до 9 эВ. Зарядовое состояние налетающих ионов после взаимодействия определялось электростатическим анализатором. Сигналы регистрации ионов, захвативших один электрон (C^+ и O^+), служили стартовыми сигналами для системы регистрации масс-спектрометра. Сигналы детектора времяпролетного масс-спектрометра регистрировались в “многостоповом” режиме. Масс-спектры фрагментов, образовавшихся в процессе захвата одного электрона, формировались на основании информации о событиях, в которых регистрировался только один заряженный молекулярный фрагмент. Определение величин относительных сечений фрагментации проводили на основе анализа масс-спектров, полученных после вычитания фоновой составляющей, измеряемой при закрытии эмиссионной молекулярной струи.

3. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Цель квантовохимических расчетов – анализ путей реакций основных экспериментально наблюдавшихся каналов фрагментации ионов Ade^+ и DKP^+ . Расчет проводился по программе GAMESS-US(2022) [16] в полноэлектронном корреляционно-согласованном атомном базисном наборе $cc-pVDZ$ для Ade и $6-311G(d,p)$ для DKP многоконфигурационным методом CASSCF. Такие расчеты успешно применяются для определения геометрических и энергетических параметров молекул органических веществ (см., например, [17–19]). Частично расчеты для ионов Ade^+ опубликованы в нашей работе [20], в которой изложены детали методики расчета.

При выполнении расчетов для каждого из рассматриваемых каналов фрагментации молекулярных ионов строилось свое модельное пространство локализованных активных орбиталей в зависимости от разрываемых химических связей. Такой подход приводит к разным значениям вычисленных параметров молекул и ионов. Например, вертикальные потенциалы ионизации для молекулы Ade лежат в диапазоне $\text{IP}_v = (7.9 \pm 0.1)$ эВ (девять модельных пространств), а для DKP – $\text{IP}_v = (9.2 \pm 0.4)$ эВ (пять модельных пространств). Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными и расчетными данными [1, 3, 5, 7, 8, 21–24].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фрагментация ионов Ade^+

Типичные масс-спектры молекулярных фрагментов, образующихся в процессе захвата одного электрона ионами C^{2+} , He^{2+} , O^{2+} у изолированных молекул Ade , приведены на рис. 1, на котором спектры нормированы на одинаковое полное сечение. Пик, соответствующий образованию ионов Ade^{2+} , формируется в процессе захвата с ионизацией. Относительные сечения образования фрагментов, получаемые при интегрировании соответствующих пиков в масс-спектрах, приведены в табл. 1. Процедура идентификации пиков обсуждалась в работе [20].

Ионы-фрагменты формируют в масс-спектре группы пиков, соответствующие потере молекулярным ионом одного или нескольких фрагментов HCN с одновременным возможным отрывом или миграцией атомов водорода. Как видно из

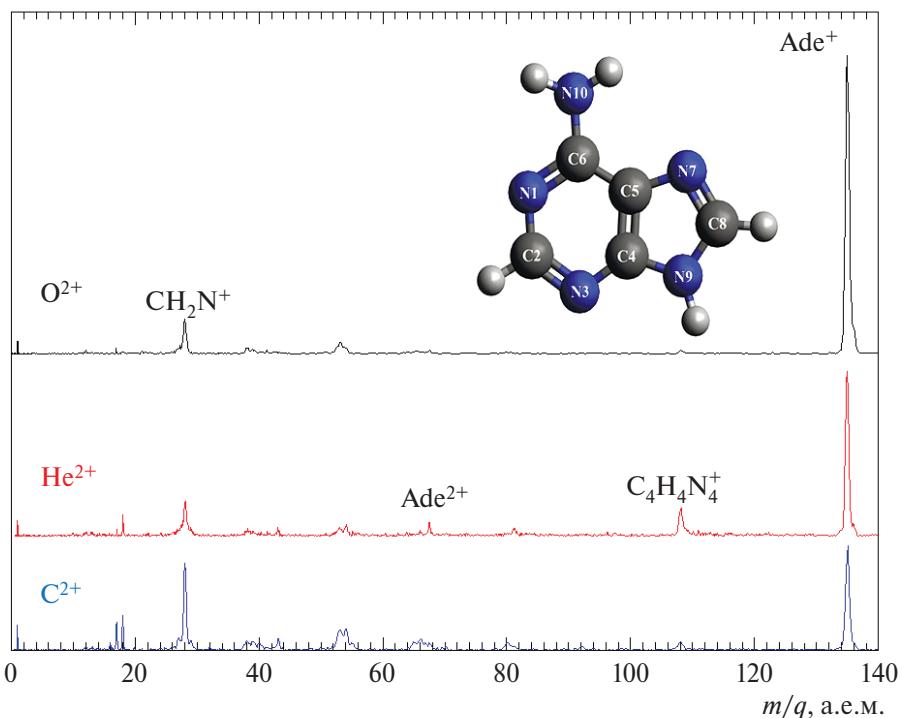


Рис. 1. Масс-спектры ионов-фрагментов, образовавшихся в процессах захвата одного электрона у молекул Ade ионами C^{2+} , He^{2+} , O^{2+} . На вставке – структурная формула молекулы Ade).

приведенных данных, наблюдается сильная зависимость величин относительных сечений от вида налетающего иона, захватывающего электрон, которая, очевидно, связана с различной степенью возбуждения, образующегося в процессе захвата электрона промежуточного молекулярного иона.

В нашей работе [20] были рассчитаны пути реакции фрагментации иона Ade^+ , ведущие к появлению фрагментов $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4^+$ ($m = 108$ а.е.м.) и HCN^+ ($m = 28$ а.е.м.) в результате разрыва двух связей либо в шестичленном, либо в пятичленном кольце молекулы. Рассчитанные значения энергии появления фрагментов хорошо согласуются с результатами измерений в работах [1, 2, 7, 8]. Кроме того, анализ величины активационных барьеров показал, что рассматриваемый в работе [1] процесс последовательного отрыва группы CHN, происходящий в зависимости от структуры промежуточного иона-фрагмента при разрыве одной или двух связей и ведущий к образованию ионов $\text{C}_k\text{H}_k\text{N}_k^+$ ($k = 1-3$), энергетически маловероятен.

Можно предположить, что образование групп фрагментов $((\text{M}-2\text{CHN})^+, m \sim 81$ а.е.м. и $(\text{M}-3\text{CHN})^+, m \sim 54$ а.е.м.) должно происходить при разрыве минимально необходимого количества связей с возможной миграцией или отрывом атомов водорода. Например, на рис. 2 представ-

лены точки стационарности вдоль пути фрагментации с разрывом связей C_2-N_3 и C_5-C_6 (см. вставку на рис. 1), которые, как показывает наш расчет геометрических параметров, удлиняются в процессе ионизации. За начало отсчета энергии взята полная энергия катиона Ade^+ в оптимальной геометрии нейтральной молекулы. Натуральная орбиталь метода CASSCF с заселенностью, близкой к единице, при этом делокализована по системе сопряженных двойных связей почти на весь ион Ade^+ .

Согласно результатам расчета, на первом этапе происходит перенос протона от атома N_{10} к атому N_7 . Этому процессу соответствует первая точка переходного состояния (TS1). Получающаяся в результате изомерная форма катиона Ade^+ соответствует первому промежуточному минимуму (IS1). В дальнейшем реализуется процесс с последовательным разрывом связей, который начинается с разрыва связи C_5-C_6 , и через второе переходное состояние (TS2) приводит ко второму промежуточному минимуму (IS2). Процесс разрыва химической связи C_2-N_3 не имеет классической точки переходного состояния и характеризуется точкой конического пересечения между двумя поверхностями потенциальной энергии (CI1). В результате конического пересечения по-

Таблица 1. Относительные величины сечения образования фрагментов иона Ade^+ , возникающих в процессах захвата одного электрона у молекул Ade ионами C^{2+} , O^{2+} , He^{2+}

Ион-фрагмент	m , а.е.м.	$\sigma(\text{C}^{2+})$	$\sigma(\text{O}^{2+})$	$\sigma(\text{He}^{2+})$ [20]
		% %		
H^+	1	4.5	3.3	4.6
HCN^+	27	4.6	2.9	4.3
CH_2N^+	28	25.6	11.7	14.8
CH_3N^+	29	3.7	1.2	4.0
C_2N^+	38	3.2	1.7	2.5
C_2HN^+	39	3.5	1.9	1.7
CN_2^+ , $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}^+$	40	2.4	0.4	0.9
CH_3N_2^+	43	2.8	0.7	1.8
C_2N_2^+	52	1.6	0.9	1.1
C_2HN_2^+	53	6.8	3.9	3.2
$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2^+$	54	6.5	2.1	3.5
$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2^+$	55	2.1	0.2	0.8
C_3HN_2^+	65	2.1	0.7	0.5
$\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2^+$, C_2N_3^+	66	3.2	0.6	1.1
Ade^{2+}	67.5	2.1	0.5	2.3
$\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3^+$	80	2.1	0.4	0.8
$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3^+$	81			1.8
$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4^+$	108	1.8	0.6	6.5
$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_4^+$	109			2.5
$(\text{Ade}-\text{H})^+$	134	1.4	3.7	1.6
Ade^+	135	20.1	62.7	39.5

верхностей потенциальной энергии волновая функция фрагмента $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3$ изменяет свое состояние с $^3\text{A}''$ на $^1\text{A}'$, при этом фрагмент $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2^+$ с массой 54 а.е.м. образуется в состоянии $^2\text{A}'$. Активационный барьер рассматриваемой реакции (6.987 эВ) определяется точкой конического пересечения CI1, который с учетом вертикального потенциала ионизации ($\text{IP}_v = 7.94$ эВ), полученного при выбранном в данном случае активном пространстве, дает энергию появления иона $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2^+$, равную 14.93 эВ, что несколько превышает измеренные значения энергии появления для фрагмента с массой $m = 54$ а.е.м. (13.7 эВ [1], 14.4 эВ [2], 14.55 эВ [7]).

Следует отметить, что нам не удалось найти альтернативных путей реакции разрыва этих же связей, которые привели бы к образованию иона $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3^+$ ($m = 81$ а.е.м.). Все рассмотренные пути реакции завершались переносом протона и образованием

иона $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_4^+$ ($m = 82$ а.е.м.) и нейтрального фрагмента C_2HN_2 . Однако этот процесс экспериментально не наблюдается не только при захвате одного электрона, но и при ионизации фотонами с энергией от 8.2 до 20 эВ [1]. Можно предположить, что для адекватного описания ряда процессов необходимо анализировать фрагментацию ионов, образовавшихся в возбужденных состояниях.

Фрагментация ионов DKP^+

Типичные масс-спектры молекулярных фрагментов, образующихся в процессе захвата одного электрона ионами C^{2+} , He^{2+} , O^{2+} у изолированных молекул DKP , приведены на рис. 3, на котором спектры нормированы на одинаковое полное сечение. Относительные сечения образования фрагментов, получаемые при интегрировании соответствующих пиков в масс-спектрах, приведены в табл. 2. Процедура идентификации пиков обсуждалась в работе [15]. Из приведенных данных видно, что, как и для молекулы Ade , наблюдается сильная зависимость относительных сечений от вида иона, захватывающего электрон.

На рис. 4 приведены точки стационарности вдоль пути фрагментации иона DKP^+ с образованием ионов-фрагментов с массами 86 и 30 а.е.м. За начало отсчета относительной энергии взята полная энергия катиона DKP^+ в оптимальной геометрии нейтральной молекулы ($E = -413.4842$ а.е.). В оптимальной геометрии катиона DKP^+ натуральная орбиталь метода CASSCF с заселенностью, близкой к единице, локализуется на неподеленной паре атома азота N2 и частично захватывает связь C1–C2, тем самым ослабляя ее.

Процесс начинается с разрыва связи C1–C2 (см. вставку на рис. 3) и, как следствие, раскрытия шестичленного цикла молекулы, что соответствует точке первого переходного состояния (TS1). Дальнейшее развитие реакции характеризуется точкой переходного состояния (TS2) с относительной энергией 0.02 эВ, которая определяет активационный барьер всего многостадийного процесса, представленного на рис. 4. В области второго промежуточного минимума (IS2) возможно образование иона-фрагмента $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}^+$ с массой 86 а.е.м. в результате элиминирования молекулы CO. С учетом вертикального потенциала ионизации, полученного при выбранном в данном случае активном пространстве ($\text{IP}_v = 9.82$ эВ), энергия появления иона с $m = 86$ а.е.м. равна

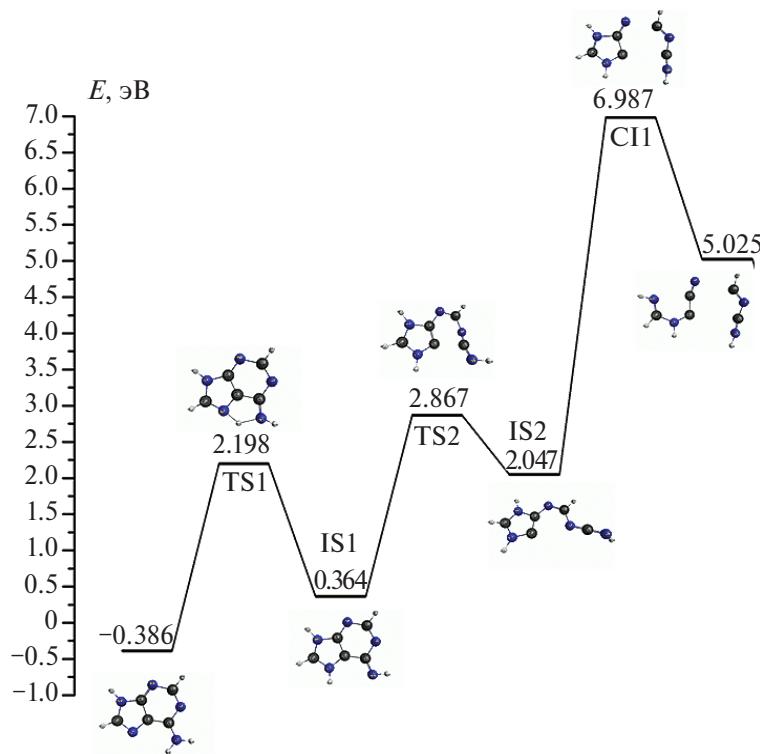


Рис. 2. Точки стационарности вдоль пути фрагментации при последовательном разрыве связей C5–C6 и C2–N3 в шестичленном цикле иона Ade⁺. Начало отсчета энергии – полная энергия катиона Ade⁺ в оптимальной геометрии нейтральной молекулы.

9.84 эВ. Экзотермический эффект реакции элиминирования CO составляет 1.34 эВ.

Расчет пути аналогичной реакции методом функционала плотности (DFT), выполненный в работе [5], предсказывает активационный барьер с энергией в 1.31 эВ и, с учетом вертикального потенциала ионизации 9.40 эВ, дает энергию появления иона с $m = 86$ а.е.м., равную 10.71 эВ. Измеренное в работе [5] значение энергии появления иона C₃H₆N₂O⁺ (10.1 эВ) удовлетворительно согласуется с результатами обоих расчетов.

Экспериментально показано (см. табл. 2 и работу [5]), что величина относительного сечения образования иона с массой 86 а.е.м. мала. Рассматриваемая реакция может развиваться далее, проходя промежуточный минимум IS2 и приводя к ряду изменений химической структуры. В частности, осуществляется миграция атома водорода от атома N2 к атому N1 (переходное состояние TS4). На завершающей стадии реакции в точке переходного состояния TS5 происходит разрыв химической связи C4–C3, что приводит к образованию трех фрагментов, в том числе: иона CH₂NH₂⁺ ($m = 30$ а.е.м.), нейтральных CO ($m = 28$ а.е.м.) и C₂H₂NO ($m = 56$ а.е.м.). Согласно

Таблица 2. Относительные величины сечения образования фрагментов иона DKP⁺, возникающих в процессах захвата одного электрона у молекул DKP ионами C²⁺, O²⁺, He²⁺

Ион-фрагмент	m , а.е.м.	σ (C ²⁺)	σ (O ²⁺)	σ (He ²⁺)
		%		
H ⁺	1	5.2	5.5	3.1
HCN ⁺ , C ₂ H ₃ ⁺	27	6.0	6.5	2.5
HCNH ⁺ , CO ⁺	28	33.3	22.6	9.3
NH ₂ CH ⁺ , HCO ⁺	29	15.4	7.4	8.2
NH ₂ CH ₂ ⁺ , HCOH ⁺	30	15.6	4.8	19.0
C ₂ H ₂ O ⁺ , CNO ⁺	42	8.9	3.3	5.4
CHNO ⁺	43	4.3	2.0	8.1
CH ₂ NO ⁺	44	1.5	0.8	1.4
C ₂ H ₂ NO ⁺	56	1.8	0.6	0.7
C ₃ H ₅ NO ⁺ , C ₂ H ₃ N ₂ O ⁺	71	1.5	6.2	7.2
C ₂ H ₄ N ₂ O ⁺	72	0.4	3.5	3.8
C ₂ H ₅ N ₂ O ⁺	73	0.3	1.3	1.7
C ₃ H ₆ N ₂ O ⁺ , C ₃ H ₄ NO ₂ ⁺	86	0.2	1.2	1.5
(DKP–H) ⁺	113	0.6	1.2	1.4
DKP ⁺	114	5.1	33.2	26.7

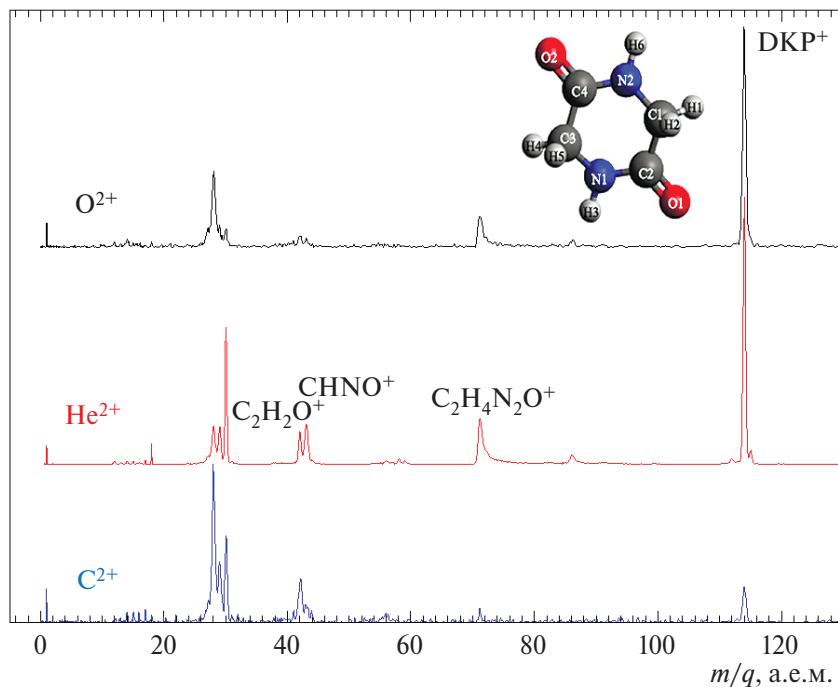


Рис. 3. Масс-спектры ионов-фрагментов, образовавшихся в процессах захвата одного электрона у молекул DKP ионами C^{2+} , He^{2+} , O^{2+} . На вставке – структурная формула молекулы DKP).

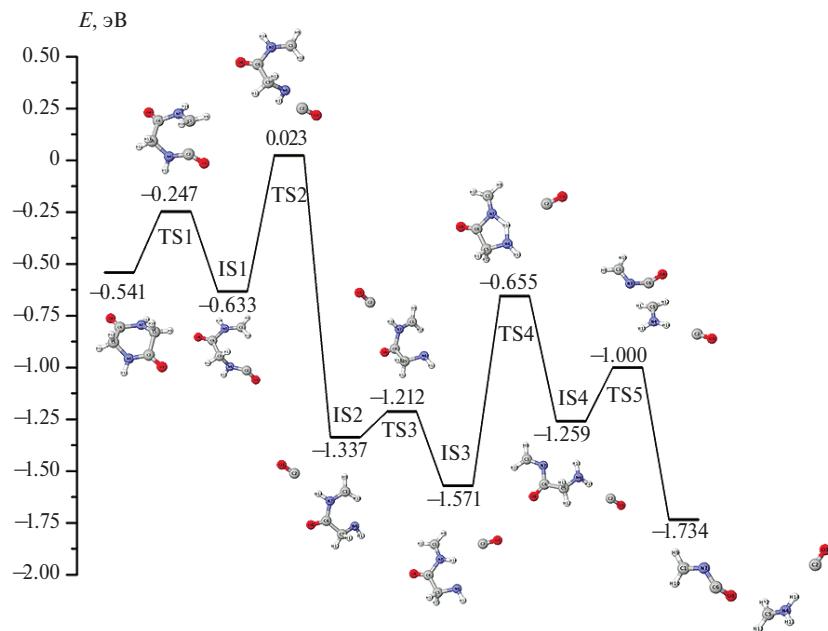


Рис. 4. Точки стационарности вдоль пути фрагментации иона DKP^+ с образованием ионов-фрагментов с массами 86 и 30 а.е.м. Начало отсчета – полная энергия катиона DKP^+ в оптимальной геометрии нейтральной молекулы.

нашему расчету, энергия появления иона CH_2NH_2^+ такая же, как и иона $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}^+$ (9.84 эВ). Расчет, выполненный в работе [5], дает энергию появления, равную 11.73 эВ, хорошо согласующуюся с величиной, измеренной в этой же работе в 12.0 эВ.

На рис. 5 приведен путь альтернативной реакции, в результате которой образуются те же самые

фрагменты, но по более короткому пути. В отличие от предыдущей реакции первое переходное состояние связано не с разрывом цикла, а с переносом протона от атома C1 к атому N1. Этот процесс и определяет энергию активации (2.372 эВ). Второе переходное состояние связано с одновременным разрывом связей C3–C4 и C2–N1. На финальной стадии происходит разрыв связи C4–

N2 в нейтральном фрагменте $C_3H_2NO_2$. С учетом вертикального потенциала ионизации, полученного при выбранном в данном случае активном пространстве ($IP_v = 8.75$ эВ), энергия появления иона с $m = 30$ а.е.м. составляет 11.12 эВ, что удовлетворительно согласуется с экспериментальными и теоретическими результатами работы [5].

При анализе образования иона-фрагмента с массой $m = 71$ а.е.м., идентифицируемого как ион $C_3H_5NO^+$ (см. табл. 2), в качестве исходной конфигурации DKP^+ было рассмотрено одно из возможных возбужденных состояний, характеризуемое при расчете локализацией вакансии на химической связи C1–C2. Расчеты показывают, что для структуры катиона DKP^+ , имеющей одноэлектронную химическую связь C1–C2, характерно ее удлинение $\Delta L = 0.216 \text{ \AA} = 0.408 \text{ а.е.}$, что примерно в 200 раз превышает удлинение этой связи при образовании молекулярного иона DKP^+ в основном состоянии [15]. На рис. 6 для иона DKP^+ в указанном выше исходном возбужденном состоянии приведены точки стационарности вдоль пути реакции, ведущей к образованию иона $C_3H_5NO^+$. Энергетически исходное состояние на 0.725 эВ находится выше, чем энергия иона DKP^+ в геометрии нейтральной молекулы.

На первом этапе слабая связь C1–C2 раскрывается в точке первого переходного состояния (TS1). Затем ион $C_4H_6N_2O_2^+$ принимает форму, отвечающую промежуточному минимуму (IS1), который на 0.32 эВ выгоднее первоначальной оптимальной геометрии исходной циклической структуры. После прохождения системой точки второго переходного состояния (TS2), определяющей энергию активации, происходит разрыв связи C3–N1, ведущий к образованию иона $C_3H_5NO^+$ и нейтрального фрагмента NHCO. С учетом вертикального потенциала ионизации, полученного при выбранном в данном случае активном пространстве ($IP_v = 9.37$ эВ), энергия появления иона с $m = 71$ а.е.м. составляет 10.72 эВ, что хорошо согласуется с экспериментальным результатом (10.2 эВ) работы [5].

Анализ процесса захвата в квазимолекулярных системах $\{IonM\}^{2+}$

Зависимость относительных сечений фрагментации молекулярных ионов, образующихся в процессе захвата одного электрона, от вида налетающего иона, очевидно, объясняется их различной

энергией возбуждения. Для качественного анализа этого эффекта можно рассмотреть одноэлектронные диабатические термы квазимолекулы [25], сформированной в процессе столкновения иона с молекулой при расстояниях сближения, превышающих размеры молекулы. В рамках модели предполагается участие в процессе только одного валентного электрона молекулы, который исходно характеризуется энергией связи $E_b(k)$, k – порядковый номер электрона, возрастающий с ростом энергии. Энергия возбуждения E_{ex} образующегося молекулярного иона $M^+(k^{-1})$ ($M = Ade, DKP$) может быть оценена как

$$E_{ex} = E_b(k) - E_b(1). \quad (1)$$

Значения энергии связи валентных электронов молекулы были измерены с использованием метода ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии для Ade [26, 27] и DKP [4, 5, 28]. В этих работах для отнесения наблюдавшихся пиков в экспериментально полученных спектрах электронов были выполнены *ab initio* расчеты вертикальных энергий ионизации верхних занятых молекулярных орбиталей. При этом было показано, что некоторые молекулярные орбитали имеют близкие энергии и, следовательно, соответствующие пики в фотоэлектронных спектрах могут содержать вклады нескольких орбиталей. Для описания анализируемых квазимолекулярных систем $\{IonM\}^{2+}$ предполагается, что захватываемый электрон локализован на молекулярной орбитали с номером k , значения энергии которых приведены в указанных выше работах. Таким образом, набор возможных входных диабатических термов может быть описан следующим выражением:

$$U_k = -E_b(k) - \frac{z\mu}{R^2} - \frac{z^2\alpha}{2R^4},$$

где $E_b(k)$ – энергии молекулярных орбиталей, вычисленные для Ade в работах [26, 27] а для DKP – в работах [4, 5, 28]; z – заряд налетающего иона; μ – дипольный момент молекулы (наш расчет для аденина дает 2.43 Д = 0.95 а.е. и для DKP – 1.32 Д = 0.52 а.е.); α – изотропная составляющая поляризуемости (для Ade оценка из работы [29] – 95 а.е., а наша оценка для DKP – 12 а.е.); R – расстояние сближения налетающего иона и геометрического центра молекулы.

Выходные термы квазимолекулы определяются энергией электронных состояний ионов, форми-

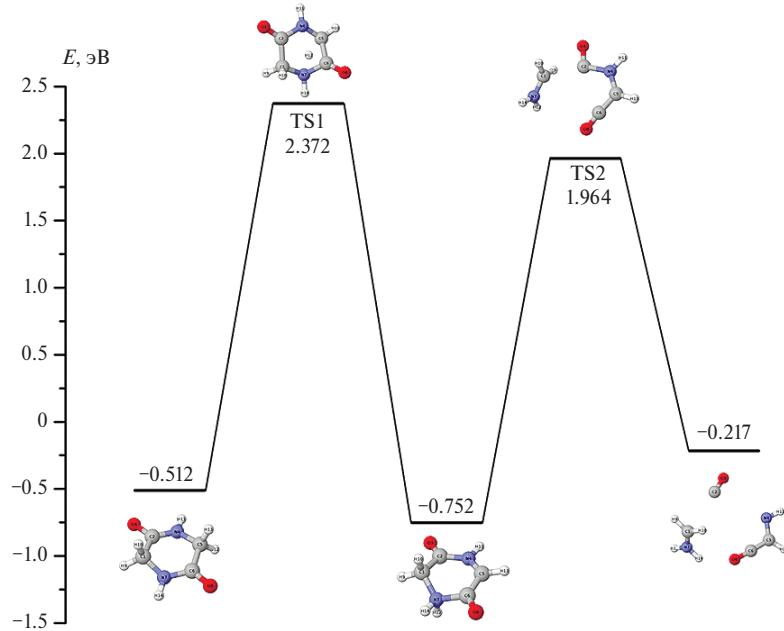


Рис. 5. Точки стационарности вдоль пути фрагментации иона DKP⁺ с образованием ионов-фрагментов с массой 30 а.е.м. при разрыве связей C3–C4 и C2–N1. Начало отсчета – полная энергия катиона DKP⁺ в оптимальной геометрии нейтральной молекулы.

ирующихся в процессе захвата электрона, и кулоновским взаимодействием образующихся одно-зарядных ионов, и описываются выражением

$$U_{out} = -E_{el} \left(\text{Ion}^+ (nl^{2s+1}L) \right) + \frac{1}{R},$$

где $E_{el}(\text{Ion}^+ (nl^{2s+1}L))$ – энергия иона, захватившего электрон [30].

Процесс захвата электрона многозарядными ионами у молекул эффективно происходит вследствие ландау–зинеровских переходов в области пересечения (crossing) диабатических термов квазимолекулы, происходящего при расстоянии сближения сталкивающихся частиц R_c . При рассматриваемых в настоящей работе скоростях столкновений процесс имеет большое сечение, если $R_c \sim 4–10$ а.е. [25].

При определении точек пересечения термов квазимолекулярных систем, содержащих двухзарядные ионы C²⁺ и O²⁺, надо учитывать, во-первых, что процесс одноэлектронного захвата может сопровождаться изменением электронного состояния остова иона, захватывающего электрон [12], т.е. осуществляться как двухэлектронный процесс. Во-вторых, что эти не полностью “ободранные” ионы могут находиться как в основном, так и в метастабильных состояниях. Например, кроме основного состояния O²⁺(2s²2p²3P) необ-

ходимо рассматривать метастабильные состояния O²⁺(2s²2p²1D) и O²⁺(2s²2p²1S).

В табл. 3 приведены наиболее вероятные каналы процесса захвата электрона в рассматриваемых системах сталкивающихся частиц, диапазоны точек пересечений диабатических термов квазимолекулярных систем {IonM}²⁺ и диапазоны энергий возбуждения промежуточных молекулярных ионов M⁺(k^{-1}), образующихся в результате процессов захвата, осуществляющихся в области соответствующих пересечений. Как видно из приведенных данных, при взаимодействии иона He²⁺ наиболее вероятен захват электрона, приводящий к образованию иона He⁺ в состоянии с главным квантовым числом $n = 2$. В результате такого процесса возможно появление промежуточных молекулярных ионов с относительно невысокой энергией возбуждения. При взаимодействии O²⁺ с молекулами Ade наиболее вероятен процесс, ведущий к образованию иона O⁺(2s²2p²(2s¹1L)3s), причем возможное содержание в составе налетающих ионов метастабильных ионов дает группу близко лежащих состояний.

Вторая возможная группа процессов захвата связана с двухэлектронным процессом, сопровождаемым возбуждением 2s-электрона остова двухзарядного иона O²⁺(2s²2p²2s¹1L). При взаимодействии O²⁺ с молекулами DKP наиболее вероятны

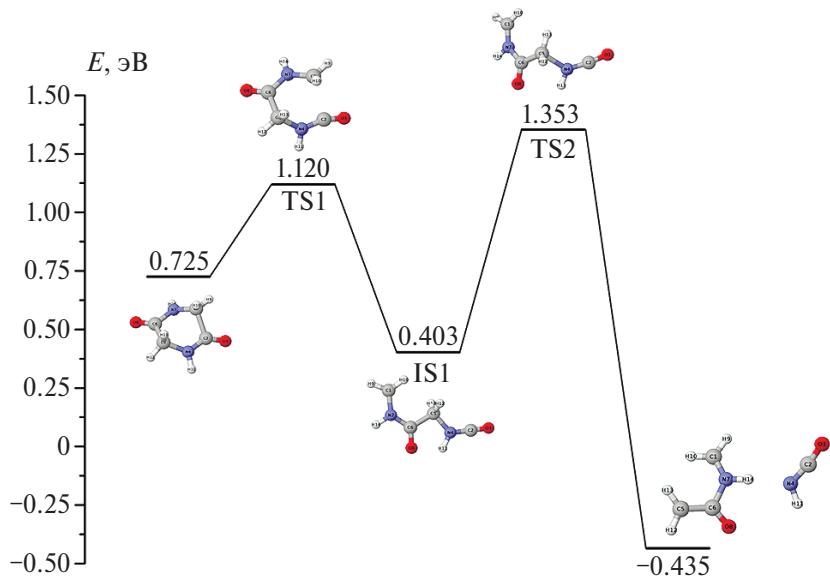


Рис. 6. Точки стационарности вдоль пути фрагментации иона DKP^+ , имеющего в исходном состоянии локализацию вакансии на химической связи C1–C2, с образованием ионов-фрагментов с массой 71 а.е.м. при разрыве связей C1–C2 и N1–C3. Начало отсчета – полная энергия катиона DKP^+ в оптимальной геометрии нейтральной молекулы.

Таблица 3. Точки пересечения диабатических термов (R_c) квазимолекулярных систем $\{\text{IonM}\}^{2+}$ и значения энергия возбуждения промежуточных молекулярных ионов $\text{M}^+(k^{-1})$

Начальное состояние	Конечное состояние*	R_c (а.е.)	E_{ex} (эВ)
$\text{He}^{2+} + \text{Ade}$	$\text{He}^+(n=2) + \text{Ade}^+(1^{-1}) - \text{Ade}^+(2^{-1})$	8.3–10.4	0–1.7
$\text{He}^{2+} + \text{DKP}$	$\text{He}^+(n=2) + \text{DKP}^+(1^{-1}) - \text{DKP}^+(4^{-1})$	8.4–10.9	0–0.9
$\text{C}^{2+}(2s^2) + \text{Ade}$	$\text{C}^+(2s^2 2p^2 P) + \text{Ade}^+(1^{-1}) - \text{Ade}^+(16^{-1})$ $\text{C}^+(2s2p^2 D)$ + $\text{Ade}^+(1^{-1}) - \text{Ade}^+(4^{-1})$	5.0–10.6 7.3–10.6	0–12.7 0–3.1
$\text{C}^{2+}(2s^2) + \text{DKP}$	$\text{C}^+(2s^2 2p^2 P) + \text{DKP}^+(7^{-1}) - \text{DKP}^+(15^{-1})$ $\text{C}^+(2s2p^2 D)$ + $\text{DKP}^+(1^{-1}) - \text{DKP}^+(4^{-1})$	4.2–10.0 6.5–8.0	5.0–11.5 0–0.9
$\text{O}^{2+}(2p^2 2s^{+1} L) + \text{Ade}$	$\text{O}^+(3s) + \text{Ade}^+(1^{-1})$	10–11.0	0
$\text{O}^{2+}(2p^2 3P) + \text{Ade}$	$\text{O}^+(2s2p^4 D)$ + $\text{Ade}^+(1^{-1}) - \text{Ade}^+(4^{-1})$	7.6–11.5	0–3.1
$\text{O}^{2+}(2p^2 1D) + \text{Ade}$	$\text{O}^+(2s2p^4 D)$ + $\text{Ade}^+(1^{-1}) - \text{Ade}^+(6^{-1})$	6.4–0.0	0–4.6
$\text{O}^{2+}(2p^2 1S) + \text{Ade}$	$\text{O}^+(2s2p^4 S)$ + $\text{Ade}^+(1^{-1}) - \text{Ade}^+(2^{-1})$	8.0–11.0	0–1.7
$\text{O}^{2+}(2p^2 3P) + \text{DKP}$	$\text{O}^+(2s2p^4 D)$ + $\text{DKP}^+(1^{-1}) - \text{DKP}^+(4^{-1})$	7.1–9.0	0–0.9
$\text{O}^{2+}(2p^2 3P) + \text{DKP}$	$\text{O}^+(2s2p^4 P)$ + $\text{DKP}^+(1^{-1}) - \text{DKP}^+(13^{-1})$	4.1–11.0	0–8.1
$\text{O}^{2+}(2p^2 1D) + \text{DKP}$	$\text{O}^+(2s2p^4 D)$ + $\text{DKP}^+(1^{-1}) - \text{DKP}^+(6^{-1})$	5.1–12.1	0–4.6
$\text{O}^{2+}(2p^2 1S) + \text{DKP}$	$\text{O}^+(2s2p^4 D)$ + $\text{DKP}^+(1^{-1}) - \text{DKP}^+(12^{-1})$	4.2–11.7	0–7.9

*Жирным курсивом выделены конечные состояния ионов C^+ и O^+ , образующихся в результате двухэлектронного процесса захвата, происходящего с возбуждением 2sэлектрона двухзарядного иона.

двоихэлектронные процессы. Большая часть рассматриваемых процессов захвата как для Ade, так и для DKP приводят к образованию промежуточных молекулярных ионов с относительно невысокой энергией возбуждения.

При взаимодействии ионов $\text{C}^{2+}(2s^2)$ с молекулами Ade и DKP вероятен процесс захвата электрона, ведущий к образованию однозарядного иона углерода в основном состоянии. При этом, как

видно из табл. 3, в процесс захвата электрона могут вовлекаться и внутренние валентные электроны, что приводит к образованию промежуточных молекулярных ионов с высокой степенью возбуждения и высокой вероятностью их фрагментации. Следует отметить, что возможны и двухэлектронные процессы, сопровождаемые возбуждением 2s-электрона остова двухзарядного иона $\text{C}^{2+}(2s^2 1S)$, которые приводят к образованию

промежуточных молекулярных ионов с относительно невысокой энергией возбуждения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально показано, что в процессе захвата одного электрона ионами $C^{2+}(2s^2)$ наибольшее сечение имеет процесс фрагментации промежуточных молекулярных ионов Ade^+ и DKP^+ с образованием легких фрагментов с массой $m \sim 28$ а.е.м. При захвате одного электрона ионами He^{2+} и $O^{2+}(2s^22p^2)$ наибольшее сечение имеет процесс образования недиссоциированных молекулярных ионов Ade^+ и DKP^+ . Анализ структуры диабатических термов квазимолекулярных систем $\{IonM\}^{2+}$ позволяет объяснить наблюдаемый эффект тем, что при столкновении молекул Ade^+ и DKP^+ с ионами C^{2+} наиболее вероятны процессы с захватом внутренних валентных электронов, что приводит к высокой энергии возбуждения образующихся промежуточных молекулярных ионов. Эти каналы процесса для ионов He^{2+} и O^{2+} менее вероятны.

Многоконфигурационным методом самосогласованного поля в полном активном пространстве выполнены расчеты путей реакции фрагментации ионов Ade^+ и DKP^+ для некоторых экспериментально наблюдаемых процессов. Вычисленные энергии появления хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. В частности, рассмотрен путь процесса фрагментации возбужденного иона DKP^+ с образованием фрагмента с $m = 71$ а.е.м.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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>
2. *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/rct.3259>
3. *Barreiro-Lage D., Bolognesi P., Chiarinelli J. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2021. V. 12. № 30. P. 7379.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.1c01788>
4. *Chiarinelli J., D. Barreiro-Lage D., Bolognesi P. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. V. 24. P. 5855.
<https://doi.org/10.1039/D1CP05811H>
5. *Barreiro-Lage D., Chiarinelli J., Bolognesi P. et al.* // Ibid. 2023. V. 25. № 23. P. 15635.
<https://doi.org/10.1039/D3CP00608E>
6. *Feil S., Gluch K., Matt-Leubner S. et al.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2004 V. 37(15). № 3013.
<https://doi.org/10.1088/0953-4075/37/15/001>
7. *Dawley M.M., Tanzer K., Cantrell W.A. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. № 45. P. 25039.
<https://doi.org/10.1039/C4CP03452J>
8. *Van der Burgt P.J.M., Finnegan S., Eden S.* // Eur. Phys. J. D. 2015. V. 69. № 173.
<https://doi.org/10.1140/epjd/e2015-60200-y>
9. *Li B., Ma X., Zhu X. L. et al.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2009. V. 42(7). № 075204.
<https://doi.org/10.1088/0953-4075/42/7/075204>
10. *De Vries J., Hoekstra R., Morgenstern R. et al.* // Ibid. 2002. V. 35(21). № 4373.
<https://doi.org/10.1088/0953-4075/35/21/304>
11. *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>
12. *Afrosimov V.V., Basalaev A.A., Vasyutinskii O.S. et al.* // Eur. Phys. J. D. 2015. V. 69. № 3.
<https://doi.org/10.1140/epjd/e2014-50435-5>
13. *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>
14. *Basalaev A.A., Kuz'michev V.V., Panov M.N. et al.* // Radiat. Phys. Chem. 2022. V. 193(4). № 109984.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.109984>
15. *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>
16. *Barca G.M.J., Bertoni C., Carrington L. et al.* // J. Chem. Phys. 2020. V. 152(15) № 154102.
<https://doi.org/10.1063/5.0005188>
17. *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>
18. *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>
19. *Храпковский Г.М., Аристов И.В., Егоров Д.Л. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 9. С. 19.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22070068>
20. *Басалаев А.А., Кузьмичев В.В., Панов М.Н. и др.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 10. С. 16.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23100035>
21. *Hush N.S., Cheung A.S.* // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 34. P. 11.
22. *Hwang C.T., Stumpf C.L., Yu Y.-Q. et al.* // Intern. J. Mass Spectrom. 1999. V. 182/183. P. 253.
23. *Russo N., Toscano M., Grand A.* // J. Comput. Chem. 2000. V. 21. № 14. P. 1243.
24. *Impronta R., Scalmani G., Barone V.* // Intern. J. Mass Spectrom. 2000. V. 201. P. 321.

25. *Janev R.K., Presnyakov L.P.* // *Phys. Rep.* 1981. V. 70. № 1. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/0370-1573\(81\)90161-7](https://doi.org/10.1016/0370-1573(81)90161-7)
26. *Lin J., Yu C., Peng S., Akiyama I. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1980. V. 102. P. 4627.
27. *Trofimov A.B., Schirmer J., Kobychev 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>
28. *Arachchilage A.P.W., Wang F., Feyer V. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 133(17). № 174319.
<https://doi.org/10.1063/1.3499740>
29. *Franz J., Gianturco F.A.* // *Eur. Phys. J. D.* 2014. V. 68. P. 279.
<https://doi.org/10.1140/epjd/e2014-50072-0>
30. *Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J. et al.* // *NIST Atomic Spectra Database (version 5.9).* 2021.
<https://doi.org/10.18434/T4W30F>

HETEROCYCLIC MOLECULES FRAGMENTATION DUE TO SINGLE ELECTRON CAPTURE BY DOUBLY CHARGED IONS

A. A. Basalaev^{1*}, V. V. Kuz'michev¹, M. N. Panov¹, K. V. Simon¹, O. V. Smirnov¹

¹*Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia*

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

The fragmentation of adenine (Ade, $C_5H_5N_5$) and cyclodiglycine (DKP, $C_4H_6N_2O_2$) ions formed in the singly electron capture during the interaction of molecules in the gas phase with C^{2+} and O^{2+} ions with an energy of 12 keV have been studied. The experimentally observed dependence of the relative fragmentation cross section of molecular ions on the type of projectile is qualitatively explained within the framework of the quasi-molecular model. Using the multi-configuration method of self-consistent field in complete active space (CASSCF), calculations of the fragmentation reaction paths of Ade^+ and DKP^+ ions were performed. The calculated appearance energies are in good agreement with the available experimental data.

Keywords: heterocyclic compounds, cyclodiglycine, adenine, single electron capture, molecular ion fragmentation, mass spectrometry, CASSCF method, quasi-molecular model.

REFERENCES

1. H.-W. Jochims, M. Schwell, H. Baumgärtel *et al.*, *Chem. Phys.*, **314**, 263 (2005).
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.03.008>
2. S. Pilling, A. F. Lago, L. H. Coutinho *et al.*, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **21**, 3646 (2007).
<https://doi.org/10.1002/rcm.3259>
3. D. Barreiro-Lage, P. Bolognesi, J. Chiariello *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **12**, 7379 (2021).
<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.1c01788>
4. J.D. Chiariello, D. Barreiro-Lage, P. Bolognesi *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24**, 5855 (2022).
<https://doi.org/10.1039/D1CP05811H>
5. D. Barreiro-Lage, J. Chiariello, P. Bolognesi *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **25**, 15635 (2023).
<https://doi.org/10.1039/D3CP00608E>
6. S. Feil, K. Gluch, S. Matt-Leubner *et al.*, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **37**, 3013 (2004).
<https://doi.org/10.1088/0953-4075/37/15/001>
7. M.M. Dawley, K. Tanzer, W.A. Cantrell *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 25039 (2014).
<https://doi.org/10.1039/C4CP03452J>
8. P.J. M. van der Burgt, S. Finnegan, S. Eden. *Eur. Phys. J. D.*, **69**, 173 (2015).
<https://doi.org/10.1140/epjd/e2015-60200-y>
9. B. Li, X. Ma, X. L. Zhu *et al.*, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **42**, 075204 (2009).
<https://doi.org/10.1088/0953-4075/42/7/075204>
10. J. de Vries, R. Hoekstra, R. Morgenstern *et al.*, *J. Phys. B: At. Mol. Opt., Phys.*, **35**, 4373 (2002).
<https://doi.org/10.1088/0953-4075/35/21/304>
11. J. Tabet, S. Eden, S. Feil *et al.*, *Int. J. Mass Spectr.*, **292**, 53 (2010).
<https://doi.org/10.1016/j.ijms.2010.03.002>
12. V.V. Afrosimov, A.A. Basalaev, O.S. Vasyutinskii *et al.*, *Eur. Phys. J. D*, **69**, 3 (2015).
13. A.A. Basalaev, V.V. Kuz'michev, M.N. Panov *et al.*, *Techn. Phys. Lett.*, **48** (9), 11 (2022).
<https://doi.org/10.21883/TPL.2022.09.55073.19238>
14. A.A. Basalaev, V.V. Kuz'michev, M.N. Panov *et al.*, *Radiat. Phys. Chem.*, **193**, 109984 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.109984>
15. A.A. Basalaev, V.V. Kuz'michev, M.N. Panov *et al.*, *Techn. Phys.*, **67** (7), 812 (2022).
<https://doi.org/10.21883/TP.2022.07.54477.309-21>
16. G.M.J. Barca, C. Bertoni, L. Carrington *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **152**, 154102 (2020).
<https://doi.org/10.1063/5.0005188>
17. Yu.A. Dyakov, S.O. Adamson, P.K. Wang *et al.*, *Rus. J. Phys. Chem. B*, **15**, 782 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121050134>
18. Yu.A. Dyakov, S.O. Adamson, P.K. Wang *et al.*, *Rus. J. Phys. Chem. B*, **16**, 543 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122030149>
19. G.M. Khrapkovskii, I.V. Aristov, D.L. Egorov *et al.*, *Rus. J. Phys. Chem. B*, **16**, 862 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122040066>
20. A.A. Basalaev, V.V. Kuz'michev, M.N. Panov *et al.*, *Rus. J. Phys. Chem. B*, **17**, 1025 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123050172>
21. N.S. Hush, A.S. Cheung. *Chem. Phys. Lett.*, **34**, 11 (1975).
22. C.T. Hwang, C.L. Stumpf, Y.-Q. Yu *et al.*, *Int. J. Mass Spectrom.*, **182/183**, 253 (1999).
23. N. Russo, M. Toscano, A. Grand. *J. Comput. Chem.*, **21**, 1243 (2000).
24. R. Impronta, G. Scalmani, V. Barone, *Int. J. Mass Spectrom.*, **201**, 321 (2000).
25. R.K. Janev, L.P. Presnyakov, *Phys. Rep.*, **70**, 1 (1981)
[https://doi.org/10.1016/0370-1573\(81\)90161-7](https://doi.org/10.1016/0370-1573(81)90161-7)
26. J. Lin, C. Yu, S. Peng, I. Akiyama *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4627 (1980).

27. *A.B. Trofimov, J. Schirmer, V.B. Kobychev et al.*, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39**, 305 (2006).
<https://doi.org/10.1088/0953-4075/39/2/007>
28. *A.P. W. Arachchilage, F. Wang, V. Feyer et al.*, *J. Chem. Phys.*, **133**, 174319 (2010).
<https://doi.org/10.1063/1.3499740>
29. *J. Franz, F. A. Gianturco*, *Eur. Phys. J. D*, **68**, 279 (2014).
<https://doi.org/10.1140/epjd/e2014-50072-0>
30. *A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader et al.*, *NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.9)*. (2021).
<https://doi.org/10.18434/T4W30F>