

В.С. ВУКСТИЧ, Г.Г. БОГАЧЬОВ, О.В. ВАСИЛЬЄВ, Є.Ю. РЕМЕТА

Інститут електронної фізики НАН України
(Вул. Університетська, 21, Ужгород 88017;
remetoveyu@gmail.com, bogach.gen@gmail.com)**ІОНІЗАЦІЯ МОЛЕКУЛ АМІНОКИСЛОТ
ТИРОЗИНУ ТА ТРЕОНІНУ ЕЛЕКТРОННИМ УДАРНОМ**

УДК 539.2

Для молекули амінокислоти тирозину виміряно енергетичну залежність перерізу процесу однократної іонізації електронним ударом та визначено його поріг. Нормуванням відносного перерізу іонізації, одержаного в експерименті, на теоретичні величини визначено абсолютні значення перерізу. Потенціали іонізації молекул тирозину та треоніну оцінено теоретично за енергією зв'язку їхньої найвищої зайнятої орбіталі. Характеристики молекулярних орбіталей було розраховано за методами Хартрі-Фока та теорії функціонала густини. Перерізи однократної іонізації D- та L-форм вказаних молекул оцінено у моделі Binary-Encounter-Bethe та за формулою Гризінського.

Ключові слова: амінокислота, потенціал іонізації, молекулярна орбіталь, переріз іонізації.

1. Вступ

Дослідження процесів, що мають місце при зіткненнях електронів низьких енергій з біомолекулами, є одним із основних напрямків сучасних наук – фізики, хімії, біології. Вони дозволяють одержувати важливі дані – енергії зв'язку, дисоціації, збудження та іонізації молекул-мішеней, потенціали появи збуджених та іонізованих продуктів у реакціях збудження, іонізації, дисоціативної іонізації. Важливими у цьому плані є інтегральні і диференціальні характеристики вказаних процесів – перерізи пружного розсіювання (пружний, в'язкості і передачі імпульсу), збудження, іонізації [1].

Амінокислоти є основними структурними одиницями білків, що містять аміно- ($-NH_2$) та карбоксильну ($-COOH$) групи. Вони класифікуються як кислі, основні та нейтральні. Деякі з них носять назву незамінних (треонін), оскільки вони не синтезуються в організмі або синтезуються в недостатній кількості – тож їх необхідно приймати з їжею. Інші амінокислоти синтезуються в органі-

змі, такий тип амінокислот називають замінними (тирозин). Низка амінокислот синтезується в організмі, але їх вироблення є недостатнім, тому вони класифікуються як напівнезамінні.

При взаємодії з електронами, що мають як малі (теплові), так і великі (десятки еВ) енергії зіткнень, молекули можуть дисоціювати (фрагментувати). При малих енергіях це процеси дисоціативного прилипання (захоплення) електрона, а при великих – дисоціативні процеси збудження та іонізації молекули електронним ударом.

Дослідження фізико-хімічних процесів взаємодії різних біомолекул з електронами малих та великих енергій в останні роки є актуальною задачею [2–5]. Дуже важливими тут є біофізичні і біохімічні наслідки, викликані цими процесами у структурі молекул та у клітинах організмів.

У роботі [2] виміряні абсолютні величини повних та парціальних перерізів іонізації електронним ударом таких важливих біомолекул, як аденін і гуанін, при енергіях від порогів до 200 еВ. У роботі [3] для молекул глутаміну та глутамінової кислоти у газовій фазі експериментально досліджено їх фрагментацію електронним ударом та вимі-

© В.С. ВУКСТИЧ, Г.Г. БОГАЧЬОВ, О.В. ВАСИЛЬЄВ,
Є.Ю. РЕМЕТА, 2022

ISSN 0372-400X. Укр. фіз. журн. 2022. Т. 67, № 7

ряно потенціали їх іонізації. У теоретичній роботі [4] розраховано характеристики структури амінокислот треоніну, глутаміну, глутамінової кислоти, лейцину та ізолейцину. У роботі [5] розраховано перерізи однократної іонізації біомолекул урацилу, тиміну, цитозину, аденіну, гуаніну, які є компонентами нуклеїнових кислот. У циклі експериментальних робіт (див., наприклад, [6–8]) систематично досліджено мас-спектри, отримані при фрагментації таких амінокислот, як гліцин, метіонін, аспарагін, триптофан, пролін, аланін, валін, глутамін. У недавніх роботах [9, 10] експериментально і теоретично вивчено динаміку фрагментації у процесі дисоціативної іонізації молекул амінокислот треоніну та тирозину електронним ударом та визначено енергії появи деяких іонів-фрагментів.

В даній роботі нами проведено експериментальне та теоретичне дослідження однократної іонізації молекул тирозину ($C_9H_{11}NO_3$) та треоніну ($C_4H_9NO_3$). Тирозин є однією з 20 стандартних амінокислот, які використовуються клітинами для синтезу білків. Продукти деградації тирозину можуть змінити фізичні та хімічні властивості білків і, як наслідок, спричинити різні захворювання. З іншого боку, тирозин відіграє важливу роль у процесах переносу заряду в біологічних системах. Ці процеси також можуть бути порушені внаслідок деградації вказаної амінокислоти. Регуляція клітинних функцій при багатьох захворюваннях, включаючи рак, може бути порушена через деградацію тирозину, оскільки в цьому регулюванні беруть участь рецепторні білкові тирозинкінази. Треонін теж є однією з 20 стандартних амінокислот. Як незамінна амінокислота, треонін не синтезується в організмі людини, і має бути присутнім у раціоні харчування – забезпечує нормальні функції людського організму, зокрема, роботу імунної, центральної нервової та серцево-судинної систем, бере участь у виробленні колагену, тканин м'язів та еластину.

Теоретичні розрахунки перерізів однократної іонізації D- та L-форм молекул тирозину та треоніну в даній роботі були виконані у моделі *Vinay-Encounter-Bethe* та за формулою Гризінського (див. також [5]). Було використано характеристики молекулярних орбіталей (МО), розрахованих за методом Хартрі–Фока (ХФ) з використанням базисного набору aug-cc-pTVZ та за методами теорії функціонала густини (ТФГ). Вимі-

рянні у відносних одиницях перерізи іонізації молекули тирозину було нормовано на теоретичне значення та отримано їх абсолютні величини. Попередні ХФ розрахунки перерізів однократної іонізації молекул тирозину та треоніну було представлено у [11], а деяких інших молекул амінокислот у [12, 13]. Потенціали іонізації молекул оцінено теоретично за енергією зв'язку їх найвищої зайнятої МО (НОМО).

Зауважимо, що аналогічні розрахунки енергетичних характеристик молекул з використанням вказаних теоретичних методів, що виходять з перших принципів, нами були проведені в [14–16] для опису характеристик деяких органічних та неорганічних молекул та їх позитивних іонів-фрагментів. Так, в [14, 15] були одержані енергії появи іонів-фрагментів у процесі дисоціативної іонізації молекули SF_6 , а в [16] – молекул CH_4 , C_2H_6 та S_n ($n = 2-8$).

2. Методика експериментальних досліджень процесу однократної іонізації молекул

У експериментах зазвичай вимірюють два види перерізів іонізації – повні перерізи іонізації, коли реєструють всі позитивні іони-фрагменти різних мас, та перерізи однократної іонізації, коли реєструють лише однозарядні позитивні іони певної маси. У першому випадку, при малих енергіях, близьких до порогових, повний експериментальний переріз іонізації визначається саме перерізом однократної іонізації материнських молекул. У другому випадку, коли зафіксувати масу певного іона-фрагмента, можна безпосередньо виміряти переріз процесу дисоціативної однократної іонізації у прямому експерименті та визначити енергію появи цього фрагмента. Якщо це маса іона саме материнської молекули, то у прямому експерименті буде виміряно переріз та поріг процесу її однократної іонізації.

Експериментальна установка, що використовувався у нашому дослідженні, базується на модернізованому [17] та повністю автоматизованому на базі комп'ютера ІВМ магнітному мас-спектрометрі МП1201 (рис. 1). Діапазон робочих мас мас-спектрометра становив $m/z = 1-600$ а.о.м. при високій чутливості (10^{-16} А) і роздільній здатності ($\pm 0,25$ а.о.м.).

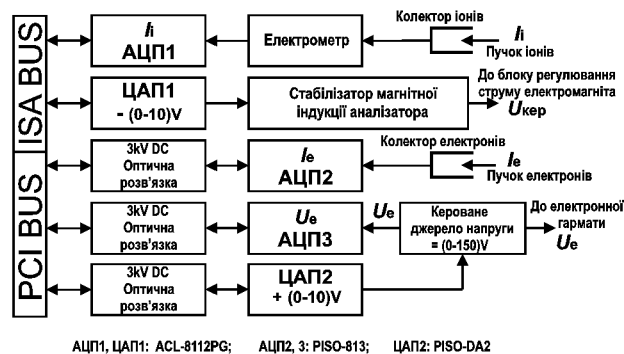
Пучок молекул тирозину густиною порядку 10^{10} мол/см³ генерувався ефузійним джерелом при робочій температурі не вище 150 °С, що дозволяло уникнути термічної деструкції робочої речовини. Джерелом електронного пучка струмом 30–50 мкА служила триелектродна електронна гармата [17]. Корисний сигнал реєструвався у повністю автоматичному режимі, керованому від персонального комп'ютера, при фіксованій енергії електронів. Досліджувана речовина (молекули амінокислоти) у вигляді дрібнодисперсного порошку розміщувалася в ефузійній комірці, яка нагрівалася до необхідної температури, що стабілізувалася цифровим термометром з точністю $\pm 0,5$ °С. Після стабілізації режиму роботи установки джерела пучків молекул та електронів виводилися в оптимальні режими роботи. Пучок молекул спрямовувався в іонне джерело мас-спектрометра (див. рис. 1), де він перетинався з пучком електронів.

Суміш позитивно заряджених фрагментів молекули (M^+ на рис. 2), що утворилися в джерелі іонів і були витягнуті електричним полем цього джерела, надходила у магнітний аналізатор мас іонів. На виході аналізатора іони певної маси реєстрували за допомогою електрометра (див. рис. 1).

Система збору і обробки експериментальних даних дозволяла керувати розгорткою мас-аналізатора та скануванням енергії іонізуючих електронів від персонального комп'ютера (рис. 1). Нами були вжиті спеціальні заходи для стабілізації пропускання іонів мас-аналізатором, що дозволило надійно зафіксувати певну масу досліджуваного фрагмента (у нашому випадку це маса молекули тирозину, $m/z = 181$). Шкалу енергії електронів калібрували за відомими порогоми іонізації атома аргону та молекули азоту [10] з точністю не гірше $\pm 0,2$ еВ.

При фіксації певної маси можна виміряти енергетичну залежність виходу цього іона. Енергія електронів змінювалася у ступінчастому режимі з кроком 0,5 еВ. Експериментальне значення порога появи іонів молекули тирозину визначалося за допомогою методики підгонки, заснованої на наближенні методу найменших квадратів з використанням алгоритму Марквардта–Левенберга [18].

Нами у прямому експерименті було виміряно переріз однократної іонізації материнської молекули тирозину. Внаслідок малого виходу однократних іонів молекули треоніну переріз іонізації цієї молекули



АЦП1, ЦАП1: ACL-8112PG; АЦП2, 3: PISO-813; ЦАП2: PISO-DA2
 Рис. 1. Блок-схема автоматизованих вимірювань мас-спектрів та енергетичних залежностей інтенсивності піків фрагментів молекули на модернізованому магнітному мас-спектрометрі МП1201

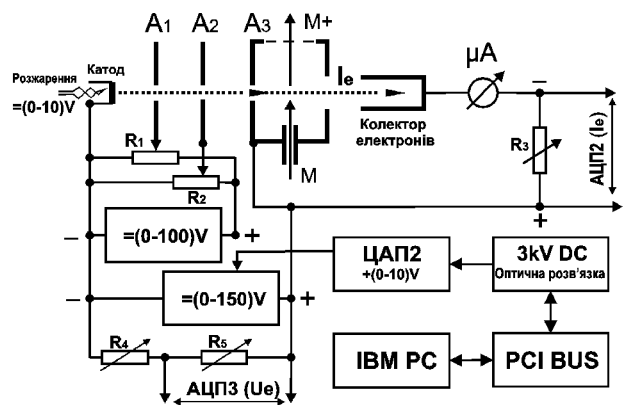


Рис. 2. Схема живлення електронно-оптичної системи мас-спектрометра та реєстрації її параметрів

кули не було виміряно. Також не можна виключити того, що такий іон є нестабільним. На рис. 3 наведено енергетичну залежність перерізу однократної іонізації молекули тирозину у діапазоні енергій електронів від 0 до 70 еВ. Похибка вимірювання перерізу не перевищувала 40%. Величина порога іонізації молекули становила $8,6 \pm 0,1$ еВ. Розрахунок у роботі [10] дав значення 7,94 еВ, близьке до цієї величини.

3. Вирази для розрахунку перерізів однократної іонізації молекули електронами

Для оцінки сумарних, за врахованими МО, перерізів однократної іонізації молекул $\sigma(E) = \sum_k \sigma_k(E)$ використовують моделі парних зіткнень: диполь-

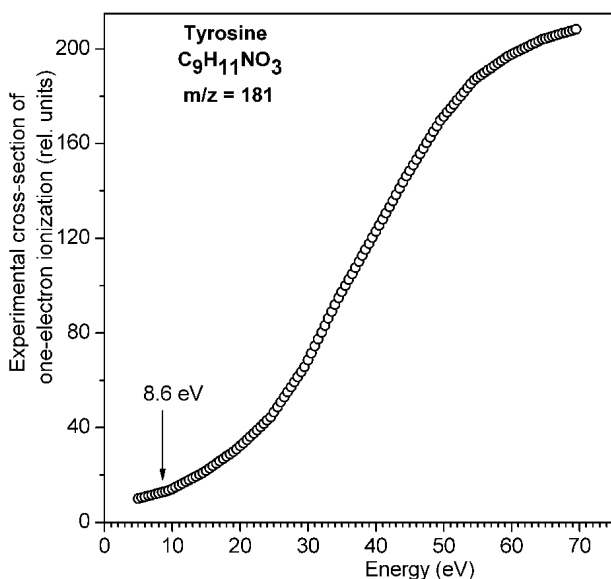


Рис. 3. Енергетична залежність вимірених перерізів однократної іонізації молекули тирозину (у відн. од.) (о о о). Стрілка вказує на поріг іонізації

ну Binary-Encounter-Dipole, напівкласичну Бете – Binary-Encounter-Bethe (БЕВ) [19–21] та класичне наближення Гризінського (Gryz) [22] (також див. [23]).

У БЕВ-моделі вираз для перерізу іонізації молекули (видалення електрона) з k -ї МО має вигляд (нумерацію МО див. нижче у табл. 1):

$$\sigma_k(t_k) = \frac{S_k}{t_k + u_k + 1} \left\{ \frac{1}{2} Q_k \left(1 - \frac{1}{t_k} \right) \ln t_k + \right. \\ \left. + (2 - Q_k) \left[\left(1 - \frac{1}{t_k} \right) - \frac{\ln t_k}{t_k + 1} \right] \right\}. \quad (1)$$

Тут $t_k = E/B_k$, E – кінетична енергія електрона, що налітає; B_k – енергія зв'язку електрона, що видаляється з k -ї МО; $u_k = U_k/B_k$, де U_k середня кінетична енергія електронів на k -й МО. Величини S_k , Q_k знаходять з виразів

$$S_k = 4\pi a_0^2 N_k (R/B_k)^2, \quad Q_k = \frac{2 B_k M_k^2}{N_k R}, \quad (2) \\ M_k^2 = \frac{R}{B_k} \int_0^\infty \frac{1}{w_k + 1} \frac{df(w_k)}{dw_k} dw_k.$$

Тут $w_k = W/B_k$, де $W = E - |B_k|$ – кінетична енергія видаленого електрона, $df(w_k)/dw_k$ – дифе-

ренціальна сила осцилятора для молекули; N_k – число електронів на МО; $R = 13,6058$ еВ стала Ридберга; $a_0 = 5,2918 \cdot 10^{-11}$ м – радіус Бора (атомна одиниця довжини). Величину Q_k вважають рівній одиниці [19].

Вираз для перерізу видалення електрона з k -ї МО в наближенні Гризінського має вигляд:

$$\sigma_k(t_k) = \frac{\sigma_0}{B_k^2} \frac{1}{t_k} \left(\frac{t_k - 1}{t_k + 1} \right)^{3/2} \left\{ 1 + \frac{2}{3} \left(1 - \frac{1}{2t_k} \right) \times \right. \\ \left. \times \ln [2,7 + (t_k - 1)^{1/2}] \right\}, \quad (3)$$

де $\sigma_0 = 6,56 \cdot 10^{-18}$ еВ² · м². Переріз у цьому наближенні визначається тільки енергією зв'язку B_k електрона на МО.

3.1. Перерізи однократної іонізації молекули тирозину електронним ударом

Нами проведено розрахунки перерізів процесу однократної іонізації молекули амінокислоти тирозину електронним ударом. Енергетичні характеристики 48 МО молекули тирозину (від зовнішньої найвищої НОМО $k = 48$ до більш глибокої $k = 1$) – енергії зв'язку B_k та середні кінетичні енергії електронів U_k – були розраховані у методі ХФ (HF/aug-cc-pVTZ) та за методами ТФГ за допомогою програмного комплексу GAUSSIAN (version 09 Rev. E.01) [24] (див. табл. 1). За енергією зв'язку $B_{48}^{\text{НОМО}}$ проведено оцінку потенціалів іонізації молекул – $I(M) = -B_{48}^{\text{НОМО}}$ (теорема Купманса). Для розрахованих D-, L-, Meta-форм молекули тирозину вони становлять (у еВ): метод ХФ – D-Tyr – 8,8037, L-Tyr – 9,0596, Meta-Tyr – 9,2127; метод ТФГ – D-Tyr – 6,3383, L-Tyr – 6,8238, Meta-Tyr – 6,8645.

Бачимо, що близькими до експериментального значення $8,6 \pm 0,1$ еВ є потенціали іонізації, розраховані за методом ХФ. Розрахунки порогів за характеристиками МО за методами ТФГ дали на ~ 2 еВ менші величини. У роботі [25] у випадку молекул глутаміну та глутамінової кислоти значення $B_{29}^{\text{НОМО}}$, за методом ХФ, на 4 еВ більше за величину $B_{29}^{\text{НОМО}}$ за методом ТФГ (див. також [12]). Нагадаємо тут, що розрахунок потенціалу іонізації у адиабатичному наближенні – за різницею повних енергій основних станів молекули та її катіона – дає більш точне значення (див., наприклад,

Таблиця 1. Енергетичні характеристики B_k та U_k молекулярних орбіталей (МО) D- та L-тирозину (у а.о.), розраховані за методами Хартрі-Фока та теорії функціонала густини

№ МО	D-тирозин				L-тирозин			
	ХФ		ТФГ		ХФ		ТФГ	
	$-B_k$	U_k	$-B_k$	U_k	$-B_k$	U_k	$-B_k$	U_k
14	1,4557	2,4943	1,1101	2,5464	1,4641	2,5028	1,1171	2,5551
15	1,3994	2,5368	1,0615	2,5862	1,4088	2,5299	1,0700	2,5774
16	1,3507	2,7902	1,0188	2,8590	1,3577	2,7990	1,0251	2,8647
17	1,1953	1,6832	0,8988	1,7517	1,2086	1,6152	0,9108	1,6797
18	1,1574	1,5079	0,8653	1,5572	1,1663	1,5526	0,8735	1,6013
19	1,0567	1,5518	0,7876	1,6104	1,0603	1,5845	0,7903	1,6444
20	1,0233	1,5423	0,7577	1,6009	1,0357	1,5581	0,7686	1,6161
21	0,9821	1,7124	0,7304	1,7928	0,9960	1,6656	0,7428	1,7369
22	0,9114	1,6270	0,6811	1,7139	0,9146	1,6809	0,6842	1,7821
23	0,8461	1,4141	0,6256	1,4592	0,8555	1,4239	0,6344	1,4834
24	0,8222	1,7521	0,6177	1,8369	0,8285	1,8130	0,6243	1,8583
25	0,7950	1,6407	0,5938	1,6589	0,8051	1,5641	0,6005	1,5863
26	0,7368	1,4991	0,5553	1,4862	0,7438	1,4944	0,5619	1,5098
27	0,7161	1,5082	0,5324	1,3951	0,7312	1,3877	0,5445	1,3177
28	0,6967	1,9891	0,5076	1,4172	0,6934	2,2374	0,5005	1,4091
29	0,6795	1,4481	0,4923	1,7616	0,6795	1,4470	0,4944	1,4882
30	0,6591	1,5118	0,4816	1,7073	0,6699	1,4704	0,4856	2,3175
31	0,6538	1,4787	0,4776	1,6890	0,6473	1,5766	0,4686	1,5802
32	0,6356	1,5148	0,4592	1,4666	0,6361	1,5398	0,4654	1,4532
33	0,6279	1,7377	0,4552	1,6743	0,6270	1,6698	0,4574	1,5636
34	0,6116	1,5460	0,4472	1,6324	0,6073	1,3468	0,4427	1,2883
35	0,5939	1,2152	0,4324	1,2458	0,6021	1,4528	0,4378	1,4971
36	0,5900	1,8579	0,4236	1,7552	0,5983	1,4786	0,4348	1,6565
37	0,5821	1,7131	0,4131	1,7936	0,5870	1,5999	0,4222	1,7227
38	0,5524	1,3669	0,3999	1,4949	0,5636	1,9032	0,3980	1,9052
39	0,5494	1,7197	0,3861	1,7350	0,5411	1,6278	0,3842	1,5613
40	0,5155	1,5654	0,3636	1,4558	0,5164	1,4266	0,3692	1,3689
41	0,4976	1,5680	0,3565	1,5080	0,5099	1,7120	0,3655	1,3794
42	0,4909	1,3335	0,3524	1,5377	0,5029	1,1516	0,3611	1,7825
43	0,4774	1,9446	0,3309	2,3022	0,4811	1,9503	0,3312	2,3432
44	0,4729	1,9763	0,3127	2,1986	0,4755	2,1386	0,3142	2,2729
45	0,4477	2,2317	0,2854	2,3725	0,4485	2,2576	0,2860	2,3822
46	0,3751	1,5922	0,2645	1,1526	0,4042	1,6510	0,2770	1,1631
47	0,3437	1,0381	0,2440	1,4361	0,3544	1,0586	0,2569	1,5492
48	0,3235	1,2514	0,2329	1,6318	0,3329	1,2459	0,2508	1,5646
НОМО								

[12, 25]). Ці адіабатичні потенціали іонізації можна спробувати, хоча це і непослідовно, використати у розрахунках перерізів іонізації найвищої МО.

У табл. 1 наведено енергетичні характеристики 35 МО, зі згаданих вище 48 МО, D-, L-форм мо-

лекули тирозину, що розраховані за методами ХФ та ТФГ з енергіями зв'язку, меншими за ~ 10 а.о. (~ 270 еВ). Бачимо, що різниця між однотипними величинами для D- і L-форм даної молекули, розрахованими у певному підході, невелика. Більшою

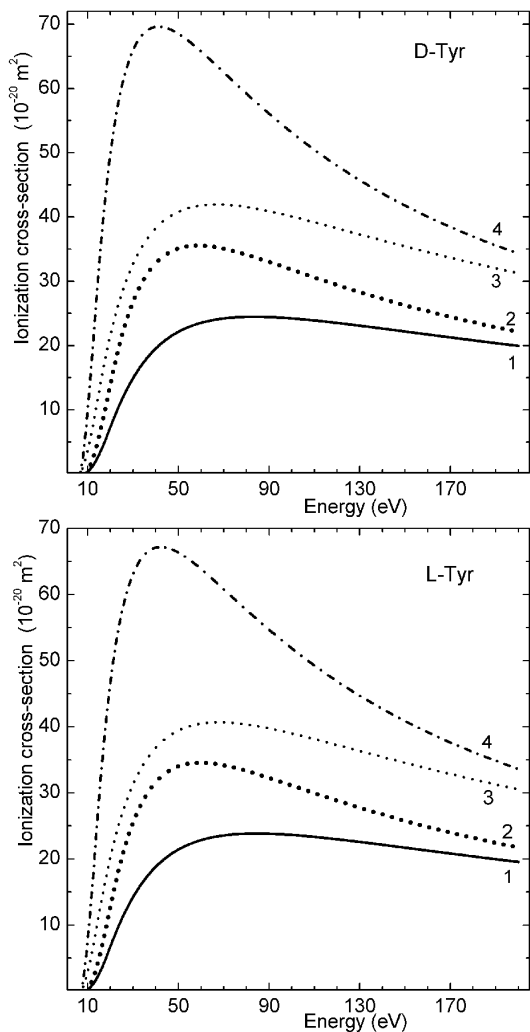


Рис. 4. Енергетичні залежності розрахованих сумарних, з врахованими МО, перерізів $\sigma(E)$ однократної іонізації D- та L-форм молекули тирозину (у 10^{-20} м^2): 1 – ВЕВ-ХФ, 2 – Gruz-ХФ, 3 – ВЕВ-ТФГ, 4 – Gruz-ТФГ

є різниця між величинами у різних підходах. Тому, поведінка перерізів іонізації цих форм молекули, розрахована у певному підході, може бути дуже схожою, а величини перерізів близькі.

За характеристиками цих МО та за вказаними наближеннями ВЕВ (1)–(2) та Gruz (3) нами розраховано перерізи $\sigma_k(E)$ однократної іонізації молекули тирозину з k -ої МО електронним ударом та отримано сумарні $\sigma(E)$ перерізи (від порогів $B_{48}^{\text{НОМО}}$ до 200 еВ). Ці перерізи наведено на рис. 4.

З рис. 4 видно, що розраховані перерізи іонізації обох форм молекули тирозину дійсно мають схожі

енергетичні поведінки та близькі величини. Переріз іонізації молекули для D-форми дещо більший, ніж для L-форми. Бачимо також, що переріз у наближенні Gruz швидше зростає у порівнянні з перерізом у наближенні ВЕВ. В кожному з наближень перерізи з МО, розрахованими за методами ТФГ, більш швидко зростають, ніж перерізи з МО за методом ХФ. У максимумах для цих перерізів характерні такі величини (у од. 10^{-20} м^2) (див. також [11]):

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

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

3.2. Абсолютні величини експериментальних перерізів однократної іонізації молекули тирозину електронним ударом

У випадку вимірювання повних перерізів іонізації нормування їх відносних величин на теоретичні перерізи однократної іонізації, проведене при енергіях, близьких до порогів іонізації, дає можливість отримати абсолютні значення експериментальних даних (див. [23]). Подібне нормування на теоретичні дані відносних величин експериментальних перерізів іонізації при реєстрації саме іона материнської молекули можна проводити при будь-яких енергіях. Воно також дає можливість отримати абсолютні значення виміряних перерізів. У випадку реєстрації іонних фрагментів певної маси експериментальні перерізи треба нормувати на теоретичні перерізи процесу дисоціативної однократної іонізації.

На рис. 5 дано порівняння абсолютних значень виміряної до 69,5 еВ енергетичної залежності перерізу однократної іонізації молекули тирозину (див. також рис. 3) з розрахованими за вказаними наближеннями ВЕВ та Gruz сумарними перерізами $\sigma(E)$ для D-форми цієї молекули (див. також рис. 4). Бачимо, що за своєю енергетичною поведінкою саме ВЕВ-ХФ переріз подібний до виміряного. Також він має поріг, близький до експериментального. Абсолютні величини для відносних значень експериментального перерізу отримано шляхом нормування на теоретичні дані для

Таблиця 2. Абсолютні величини експериментального перерізу однократної іонізації молекули тирозину електронним ударом

E , еВ	Переріз, 10^{-20} м^2	E , еВ	Переріз, 10^{-20} м^2	E , еВ	Переріз, 10^{-20} м^2
5,0	1,165	27,0	6,394	49,0	19,453
5,5	1,209	27,5	6,641	49,5	19,727
6,0	1,253	28,0	6,888	50,0	19,927
6,5	1,297	28,5	7,135	50,5	20,127
7,0	1,341	29,0	7,382	51,0	20,327
7,5	1,385	29,5	7,629	51,5	20,527
8,0	1,429	30,0	7,968	52,0	20,727
8,5	1,473	30,5	8,308	52,5	20,927
9,0	1,517	31,0	8,648	53,0	21,127
9,5	1,560	31,5	8,987	53,5	21,327
10,0	1,647	32,0	9,327	54,0	21,527
10,5	1,734	32,5	9,667	54,5	21,727
11,0	1,821	33,0	10,006	55,0	21,844
11,5	1,907	33,5	10,346	55,5	21,96
12,0	1,994	34,0	10,686	56,0	22,076
12,5	2,081	34,5	11,025	56,5	22,192
13,0	2,167	35,0	11,321	57,0	22,308
13,5	2,254	35,5	11,617	57,5	22,425
14,0	2,341	36,0	11,912	58,0	22,541
14,5	2,427	36,5	12,208	58,5	22,657
15,0	2,544	37,0	12,504	59,0	22,773
15,5	2,660	37,5	12,799	59,5	22,889
16,0	2,776	38,0	13,095	60,0	22,971
16,5	2,893	38,5	13,391	60,5	23,052
17,0	3,009	39,0	13,686	61,0	23,133
17,5	3,126	39,5	13,982	61,5	23,215
18,0	3,242	40,0	14,283	62,0	23,296
18,5	3,358	40,5	14,583	62,5	23,377
19,0	3,475	41,0	14,884	63,0	23,459
19,5	3,591	41,5	15,184	63,5	23,540
20,0	3,748	42,0	15,485	64,0	23,621
20,5	3,905	42,5	15,785	64,5	23,703
21,0	4,061	43,0	16,086	65,0	23,753
21,5	4,218	43,5	16,386	65,5	23,803
22,0	4,375	44,0	16,687	66,0	23,852
22,5	4,532	44,5	16,986	66,5	23,902
23,0	4,688	45,0	17,261	67,0	23,952
23,5	4,845	45,5	17,535	67,5	24,002
24,0	5,002	46,0	17,809	68,0	24,052
24,5	5,159	46,5	18,083	68,5	24,102
25,0	5,406	47,0	18,357	69,0	24,152
25,5	5,653	47,5	18,631	69,5	24,202
26,0	5,900	48,0	18,905	70,0	–
26,5	6,147	48,5	19,179	70,5	–

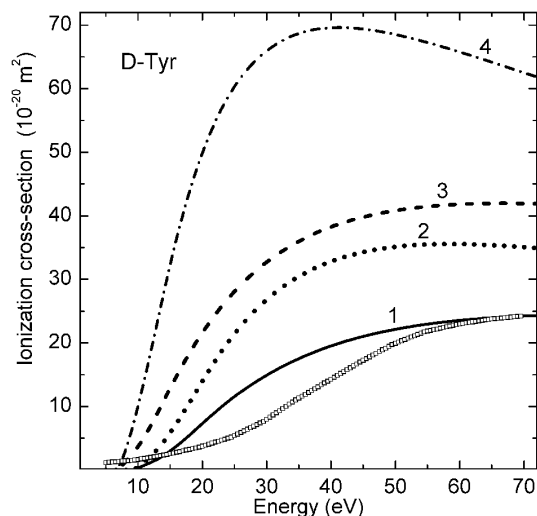


Рис. 5. Енергетичні залежності вимірних та розрахованих перерізів $\sigma(E)$ однократної іонізації молекули тирозину ($\text{у } 10^{-20} \text{ м}^2$). $\square\square$ – експеримент, нормований на розрахований ВЕВ-ХФ переріз при енергії $E = 69,5$ еВ. Розраховані сумарні, за врахованими МО, перерізи однократної іонізації D-форми молекули тирозину: 1 – ВЕВ-ХФ, 2 – Gryz-ХФ, 3 – ВЕВ-ТФГ, 4 – Gryz-ТФГ

D-форми молекули, розраховані у ВЕВ-ХФ наближенні, при енергії 69,5 еВ, тобто майже у максимумі перерізу. Ці абсолютні величини вимірних перерізів однократної іонізації молекули тирозину наведено у табл. 2.

3.3. Перерізи однократної іонізації молекули треоніну електронним ударом

Нами проведено розрахунки перерізів процесу однократної іонізації молекули амінокислоти треоніну електронним ударом. Енергетичні характеристики 32 МО молекули треоніну (від зовнішньої найвищої НОМО $k = 32$ до більш глибокої $k = 1$) – енергії зв'язку B_k та середні кінетичні енергії електронів U_k – були розраховані у методі ХФ [24] (див. табл. 3). За енергією зв'язку $B_{32}^{\text{НОМО}}$ проведено оцінку потенціалів іонізації молекули – $I(M) = -B_{32}^{\text{НОМО}}$ (теорема Купманса). Для розрахованих D-, L-, D-Allo-, Allo-форм молекули треоніну вони становлять (у еВ): D-Thr – 10,9445, L-Thr – 11,2193, D-Allo-Thr – 11,1132, Allo-Thr – 10,9853. Бачимо, що потенціали іонізації вказаних форм даної молекули близькі за величиною та приблизно дорівнюють 11 еВ.

Таблиця 3. Енергетичні характеристики B_k та U_k молекулярних орбіталей (МО) D-, L-, D-Allo-, Allo-треоніну (у а.о.), розраховані за методом Хартрі-Фока

№ МО	D-треонін		L-треонін		D-Allo-треонін		Allo-треонін	
	$-B_k$	U_k	$-B_k$	U_k	$-B_k$	U_k	$-B_k$	U_k
9	1,4584	2,5003	1,4631	2,4985	1,4630	2,4927	1,4618	2,4965
10	1,3776	2,4768	1,3775	2,4496	1,3657	2,4880	1,3758	2,4753
11	1,3495	2,8003	1,3547	2,8038	1,3565	2,7961	1,3558	2,7979
12	1,1974	1,7363	1,2109	1,7766	1,1991	1,7491	1,2105	1,7263
13	1,0428	1,5717	1,0477	1,5570	1,0362	1,6093	1,0405	1,6145
14	0,9772	1,4989	0,9819	1,4909	0,9687	1,5239	0,9819	1,5155
15	0,8611	1,7454	0,8644	1,7286	0,8580	1,6413	0,8659	1,6515
16	0,8048	1,7155	0,8121	1,7074	0,8147	1,6666	0,8178	1,6720
17	0,7322	1,4169	0,7353	1,4190	0,7232	1,5899	0,7413	1,4231
18	0,7100	1,3636	0,7020	1,4763	0,7066	1,4026	0,6923	2,2464
19	0,6859	2,3058	0,6928	2,2048	0,6939	2,2218	0,6867	1,5644
20	0,6514	1,5373	0,6588	1,4220	0,6488	1,4524	0,6566	1,4324
21	0,6277	1,5500	0,6527	1,5186	0,6336	1,7517	0,6505	1,4945
22	0,6226	1,6418	0,6259	1,8300	0,6293	1,6224	0,6225	1,8824
23	0,6090	1,7188	0,6071	1,7047	0,5956	1,6932	0,6063	1,6981
24	0,5811	1,6615	0,5865	1,6200	0,5872	1,8917	0,5836	1,4920
25	0,5637	1,5762	0,5622	1,4962	0,5608	1,4432	0,5551	1,5212
26	0,5447	1,4814	0,5447	1,7119	0,5405	1,5569	0,5503	1,8767
27	0,5359	1,7161	0,5401	1,5540	0,5308	1,3092	0,5429	1,4518
28	0,5121	1,7486	0,5097	1,7071	0,4876	2,0494	0,5150	1,5917
29	0,4702	2,0811	0,4742	2,0580	0,4818	1,7271	0,4845	2,0328
30	0,4599	2,0961	0,4711	2,2094	0,4573	2,3272	0,4655	2,1884
31	0,4381	2,2524	0,4442	2,1863	0,4395	2,0987	0,4495	2,2241
32	0,4022	1,6868	0,4123	1,7708	0,4084	1,7659	0,4037	1,8231
НОМО								

У табл. 3 наведено енергетичні характеристики 24 МО, від зовнішньої найвищої НОМО $k = 32$ до глибокої $k = 9$, з розрахованих за методом ХФ 32 МО D-, L-, D-Allo-, Allo-форм молекули треоніну. Враховано МО з енергіями зв'язку, меншими за ~ 10 а.о. (~ 270 еВ). Бачимо, що різниця між однотипними величинами вказаних форм даної молекули невелика. Тому очікуємо, що поведінка перерізів іонізації цих форм молекули може бути дуже схожою, а величини перерізів близькі.

За характеристиками цих МО та за вказаними наближеннями ВЕВ (1)–(2) та Gruz (3) нами розраховано перерізи $\sigma_k(E)$ однократної іонізації молекули треоніну з k -ої МО електронним ударом та отримано сумарні $\sigma(E)$ перерізи (від по-

рогів $B_{32}^{\text{НОМО}}$ до 200 еВ). Ці перерізи наведено на рис. 6.

З рис. 6 видно, що розраховані перерізи іонізації обох форм молекули треоніну дійсно мають схожі енергетичні поведінки та близькі величини. Переріз іонізації для D-форми молекули дещо більший, ніж для L-форми. Бачимо також, що переріз у наближенні Gruz швидше зростає у порівнянні з перерізом у наближенні ВЕВ. У максимумах для цих перерізів характерні такі величини (у од. 10^{-20} м²):

D-форма – ВЕВ-ХФ – 15,04 при 90,0 еВ, Gruz-ХФ – 22,37 при 62,0 еВ;

L-форма – ВЕВ-ХФ – 14,80 при 91,0 еВ, Gruz-ХФ – 21,97 при 62,5 еВ.

Максимуми розрахованих перерізів однократної іонізації молекули треоніну дещо зсунуті у бік більших енергій порівняно з аналогічними перерізами для молекули тирозину. Величини перерізів у максимумі молекули треоніну менші за величиною, приблизно у 1,5 раза, аналогічних даних для молекули тирозину (див. вище). Це наслідок будови енергетичної структури цих молекул. Так, для енергій зіткнення до 200 еВ у випадку молекули тирозину внесок у переріз дають 35 МО з розрахованих 48 МО, а для молекули треоніну тільки 24 МО з 32.

3.4. Внески вищих МО у перерізи однократної іонізації молекул тирозину та треоніну електронним ударом

Розглянемо внески від вищих (НОМО) МО у сумарний переріз однократної іонізації молекул. Їх відносний внесок є

$$P(E) = \left[\frac{\sigma_{k_{\text{НОМО}}}(E)}{\sum_{k=k_{\text{НОМО}}}^{k=(k_{\text{НОМО}}-n+1)} \sigma_k(E)} \right] 100\%.$$

Тут k – номер МО (див. табл. 1 та 3), n – кількість МО, врахованих при даній енергії. Внесок від вищих НОМО є визначальним при початкових енергіях.

На рис. 7 наведено енергетичну залежність відносного внеску $P(E)$ у сумарний переріз $\sigma(E)$ від вищої МО, який порівнюємо з абсолютними значеннями виміряного перерізу однократної іонізації молекули тирозину (див. рис. 5 та табл. 2). Також показана поведінка розрахованого сумарного ВЕВ-ХФ перерізу $\sigma(E)$ однократної іонізації D-форми молекули та перерізу однократної іонізації $\sigma_{k_{\text{НОМО}}}(E)$. Величина внеску $P(E)$ та кількість n МО у сумарному перерізі, залежать від енергії зіткнення. Внесок швидко спадає з ростом енергії зіткнення. З рис. 7 бачимо, що тільки на порозі іонізації, де $B_{48}^{\text{НОМО}} = -8,817$ еВ внесок $P = 100\%$, тобто сумарний переріз визначається вищою МО ($n = 1$). Починаючи з 40 еВ сумарний переріз визначається всіма 35-ма МО $n = 35$. В цілому внесок P НОМО орбіталі є достатньо суттєвим – $\sim 33\%$ при 15, $\sim 13,5\%$ при 30, $\sim 10\%$ при 50 та біля 10% при 70 еВ.

На рис. 8, подібно до рис. 7, наведено енергетичну залежність відносного внеску $P(E)$ у сумарний переріз іонізації $\sigma(E)$ молекули треоніну

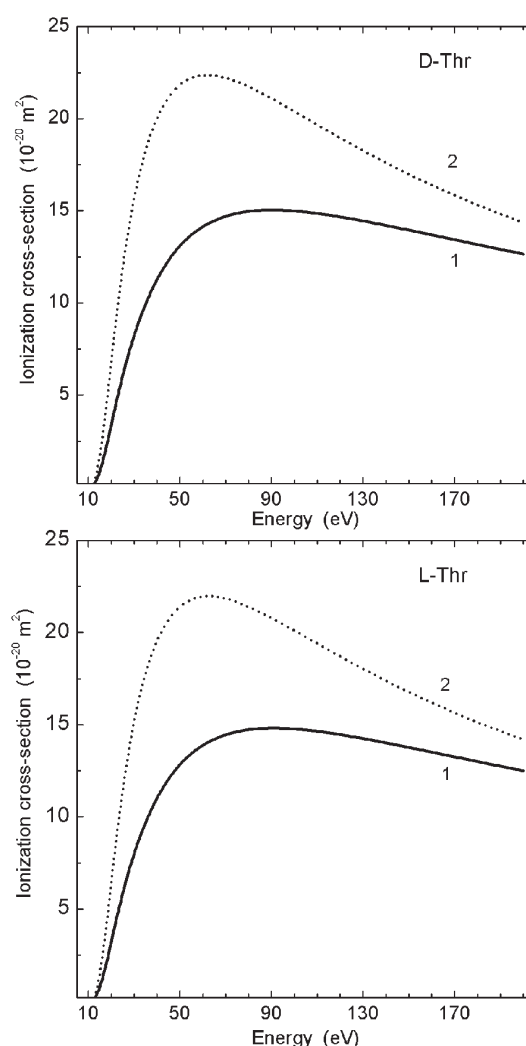


Рис. 6. Енергетичні залежності розрахованих сумарних, за врахованими МО, перерізів $\sigma(E)$ однократної іонізації D- та L-форм молекули треоніну ($\gamma 10^{-20} \text{ м}^2$): 1 – ВЕВ-ХФ, 2 – Gryz-ХФ

від вищої МО. Також показана поведінка розрахованого сумарного ВЕВ-ХФ перерізу $\sigma(E)$ однократної іонізації D-форми молекули та перерізу однократної іонізації $\sigma_{k_{\text{НОМО}}}(E)$. Величини внеску $P(E)$ та кількість n МО у сумарному перерізі залежать від енергії зіткнення. Цей внесок швидко спадає з ростом енергії зіткнення. З рис. 8 бачимо, що до енергії 11,5 еВ включно $P = 100\%$, тобто сумарний переріз визначається тільки вищою МО. Починаючи з 40 еВ сумарний переріз визначається всіма $n = 24$ МО. В цілому внесок P НОМО орбі-

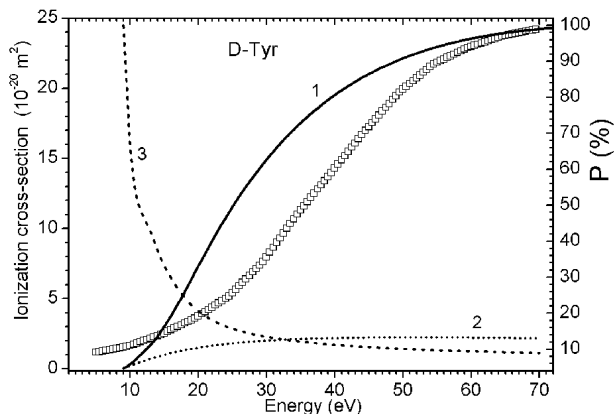


Рис. 7. Енергетичні залежності виміряного та розрахованого перерізів однократної іонізації D-форми молекули тирозину (у 10^{-20} м^2). $\square\square\square$ – експеримент, нормований на розрахований ВЕВ-ХФ переріз при енергії $E = 69,5 \text{ еВ}$. Розраховані ВЕВ-ХФ характеристики: 1 – сумарний переріз однократної іонізації $\sigma(E)$, 2 – $\sigma_{k_{\text{НОМО}}}(E)$, 3 – відносний внесок $P(E)$ у сумарний переріз однократної іонізації від вищої $k_{\text{НОМО}} = 48 \text{ МО}$

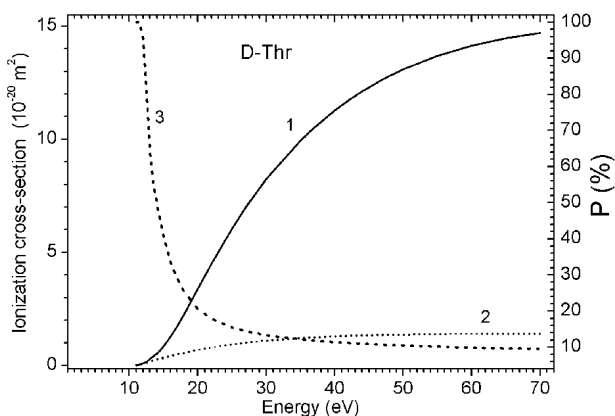


Рис. 8. Енергетичні залежності розрахованого перерізів однократної іонізації D-форми молекули треоніну (у 10^{-20} м^2). Розраховані ВЕВ-ХФ характеристики: 1 – сумарний переріз однократної іонізації $\sigma(E)$, 2 – $\sigma_{k_{\text{НОМО}}}(E)$, 3 – відносний внесок $P(E)$ у сумарний переріз однократної іонізації від вищої $k_{\text{НОМО}} = 32 \text{ МО}$

талі є достатньо суттєвим – $\sim 41\%$ при 15, $\sim 13,5\%$ при 30, $\sim 10,5\%$ при 50 та $\sim 9,5\%$ при 70 еВ.

Поведінка орбітальних перерізів однократної іонізації $\sigma_{k_{\text{НОМО}}}(E)$ D-форм обох молекул подібна. При цьому орбітальний переріз іонізації молекули тирозину систематично більше за величиною перерізу для молекули треоніну.

Важливо порівняти перерізи іонізації низки біомолекул електронним ударом. У роботі [2] для молекул аденину та гуаніну виміряно відповідно такі максимальні величини повних ефективних перерізів іонізації – $(28 \pm 6) \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ при 90 еВ та $(32 \pm 7) \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ при 88 еВ. Теоретичні величини перерізів однократної іонізації у максимумах при енергіях 75–85 еВ, розраховані в роботі [5] у ВЕВ-ХФ наближенні такі (в одиницях 10^{-20} м^2): гуанін – 21,84; аденін – 20,46; тимін – 17,61; цитозин – 16,58; урацил – 14,57. Перерізи однократної іонізації у максимумі розраховані у ВЕВ-ХФ наближенні такі (у 10^{-20} м^2): для D-валіну 28,82 (67 еВ); D-глутаміну 18,25 (82,5 еВ); D-глутамінової кислоти 17,27 (92 еВ) [12, 13, 23, 25]. При цьому розрахунки показують майже такі самі величини перерізів для L-форм молекул. Бачимо, що повні перерізи іонізації молекул перевищують перерізи їх однократної іонізації. Розраховані перерізи однократної іонізації наведених біомолекул близькі за величинами. Можливо, це є кількісною властивістю процесу іонізації біомолекул.

4. Висновки

Експериментально виміряно енергетичну залежність перерізу однократної іонізації молекули амінокислоти тирозину електронним ударом при енергіях до 70 еВ. Отримано поріг цього процесу, який становить $8,6 \pm 0,1 \text{ еВ}$.

У двох наближеннях – Binary-Encounter-Bethe та Грізінського – розраховано перерізи процесу однократної іонізації L-, D-форм молекул амінокислот тирозину та треоніну електронним ударом для енергій зіткнень від порога до 200 еВ. Характеристики молекулярних орбіталей, необхідні для розрахунків, обчислено за методами Хартрі-Фока та теорії функціонала густини. Розраховані перерізи іонізації обох форм молекул тирозину та треоніну мають схожі енергетичні поведінки та близькі величини. В цілому, перерізи іонізації молекули тирозину перевищують перерізи іонізації молекули треоніну при всіх енергіях, а у максимумах – приблизно у 1,5 раза.

Для молекули D-тирозину проведено порівняння виміряних перерізів іонізації з розрахованими. Воно показало, що переріз у наближенні Binary-Encounter-Bethe з молекулярними орбітальними, розрахованими за методом Хартрі-Фока, краще відтворює енергетичну поведінку експери-

ментального перерізу. Це дало змогу провести нормування відносних значень експериментальних перерізів однократної іонізації молекули тирозину на ці розраховані перерізи та отримати абсолютні величини для експериментального перерізу іонізації цієї молекули. При енергії електронів 69,5 еВ, близько до максимуму перерізу, його величина сягає $24,202 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

Основний внесок у розраховані перерізи однократної іонізації молекул тирозину та треоніну при початкових енергіях вносять перерізи іонізації найвищої молекулярної орбіталі. Цей внесок досить швидко спадає зі збільшенням енергії зіткнень. При енергії 70 еВ, близько до максимумів перерізів, він сягає майже 10%.

Автори щиро вдячні О.В. Снігурському за допомогу у підготовці цієї роботи та висловлюють подяку Національному Фонду Досліджень України (грант № 2020.01/0009 “Вплив іонізуючого випромінювання на структуру молекул амінокислот”) за часткову фінансову підтримку досліджень.

- J.D. Gorfinkiel, S. Ptasinska. Electron scattering from molecules and molecular aggregates of biological relevance. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **50**, 182001 (2017).
- И.И. Шафраньш, Ю.Ю. Свида, М.И. Суховия, М.И. Шафраньш, Б.Ф. Минаев, Г.В. Барышников, В.А. Минаев. Абсолютные эффективные сечения ионизации молекул аденина и гуанина электронным ударом. *ЖТФ* **85** (10), 16 (2015).
- А.Н. Завилопуло, А.И. Булгакова. Масс-спектрометрия молекул глутаминовой кислоты и глутамин в газовой фазе. *Письма в ЖТФ* **45** (2) 4, 36 (2019).
- L. Baliulyté. Quantum chemical investigations of the fragmentation of amino acids by low energy electrons. *Dr. Sci. thesis* (Vilnius, 2020).
- P. Mozejko, L. Sanche. Cross section calculations for electron scattering from DNA and RNA bases. *Radiat. Environ. Biophys.* **42**, 201 (2003).
- J. Tamuliené, L. Romanova, V. Vukstich, A. Papp, S. Shkurin, L. Baliulyté, A. Snegursky. On the influence of low-energy ionizing radiation on the amino acid molecule: proline. *Eur. Phys. J. D.* **70**, 143 (2016).
- J. Tamuliené, L. Romanova, V. Vukstich, A. Papp, S. Shkurin, L. Baliulyté, A. Snegursky. On the influence of low-energy ionizing radiation on the amino acid molecule: Valine case. *Lith. Journ. Phys.* **58**, 135 (2018).
- J. Tamuliené, L. Romanova, V. Vukstich, A. Papp, S. Shkurin, L. Baliulyté, A. Snegursky. The impact of low-energy ionizing radiation on glutamine. *Int. Journ. Mass Spectr.* **444**, 116185 (2019).
- J. Tamuliené, L. Romanova, V. Vukstich, A. Papp, S. Shkurin, L. Baliulyté, A. Snegursky. Fragmentation of threonine under low-energy electron impact. *Eur. Phys. J. D* **75**, 31 (2021).
- J. Tamuliené, L. Romanova, V. Vukstich, A. Papp, S. Shkurin, L. Baliulyté, A. Snegursky. Fragmentation of tyrosine by low-energy electron impact. *Eur. Phys. J. D* **75**, 246 (2021).
- О.В. Васильев, Ш.Ш. Демеш, Є.Ю. Ремета. Однократна іонізація амінокислот треоніну та тирозину. *Міжнар. конф. Молодих вчених та аспірантів* (Ужгород, 2021).
- О.В. Васильев, Ш.Ш. Демеш, Є.Ю. Ремета. Однократна іонізація складних біомолекул. *Матеріали міжнар. конф. Молодих вчених та аспірантів* (Ужгород, 2021).
- A. Zavilopulo, A. Bulhakova, S. Demes, E. Remeta. Ionization of some amino acid molecules. *POSMOL 2021. Book of Abstracts* (2021), p. 37.
- S. Demes, A.N. Zavilopulo, O.B. Shpenik, E.Yu. Remeta. Fragment appearance energies in dissociative ionization of a sulfur hexafluoride molecule by electron impact. *Tech. Phys.* **60** (6), 830 (2015).
- S. Demes, E.Yu. Remeta. Ion appearance energies at electron-impact dissociative ionization of sulfur hexafluoride molecule and its fragments. *Eur. Phys. J. D* **69**, 168 (2015).
- S. Demes, E.Yu. Remeta. *Ab initio* study of energy characteristics of small polyatomic molecules in threshold electron-impact dissociative ionization processes. *J. Phys.: Conf. Ser.* **1412**, 152065 (2020).
- V.S. Vukstich, A.I. Imre, A.V. Snegursky. Modernization of the MI1201 mass spectrometer for studying the electron-molecule interaction processes at low electron energies. *Instr. Exper. Tech.* **54**, 207 (2011).
- G. Hanel, B. Gstir, T. Fiegele, F. Hagelberg, K. Becker, P. Scheier, A. Snegursky, T.D. Maerk. Isotope effects in the electron-impact ionization of H_2/D_2 , $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ and $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$ near threshold. *J. Chem. Phys.* **116**, 2456 (2002).
- K. Yong-Ki, M.E. Rudd. Binary-encounter-dipole model for electron-impact ionization. *Phys. Rev. A.* **50** (5), 3954 (1994).
- K. Yong-Ki, K.K. Irikura, M.A. Ali. Electron-impact total ionization cross sections of molecular ions. *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.* **105** (2), 285 (2000).
- H. Tanaka, M.J. Brunger, L. Campbell, H. Kato, M. Hoshino, A.R.P. Rau. Scaled plane-wave Born cross sections for atoms and molecules. *Rev. Mod. Phys.* **88**, 025004 (2016).
- M. Gryzinski. Classical Theory of atomic collisions. I. Theory of inelastic collisions. *Phys. Rev.* **138** (2A), A336 (1965).
- Ш.Ш. Демеш, О.В. Васильев, Е.Ю. Ремета. Опис процесу однократної іонізації складних молекул. *Науковий вісник Ужгор. універ. Сер. Фізика.* **47**, 101 (2020).

24. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb *et al.* *Gaussian 09 Revision E.1* (Gaussian Inc. Wallingford CT, 2009).
25. А.М. Завілопуло, Ш.Ш. Демеш, Є.Ю. Ремета, А.І. Булгакова. Іонізація електронами молекул глютамінової кислоти та глютаміну. *УФЖ* **66** (9), 745 (2021).

Одержано 05.05.22

*V.S. Vukstich, H.G. Bohachov,
O.V. Vasiliev, E.Yu. Remeta*

ELECTRON-IMPACT IONIZATION OF TYROSINE AND THREONINE AMINO ACID MOLECULES

For a tyrosine amino acid molecule, the energy dependence of the electron-impact single-ionization cross-section is measured,

and its threshold is determined. By normalizing the experimental relative cross-section values by the theoretical ones, the absolute cross-section values are determined. The ionization potentials of tyrosine and threonine molecules are evaluated theoretically on the basis of the binding energies of their highest occupied orbitals. The characteristics of molecular orbitals are calculated using the Hartree–Fock and density functional theory methods. The cross-sections of the single-ionization of the D- and L-forms of examined molecules are evaluated in the framework of the Binary–Encounter–Bethe model and using the Gryzinski formula.

Keywords: amino acid, ionization potential, molecular orbital, ionization cross-section.