

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»
ФІЗИЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ПРИКЛАДНОЇ ФІЗИКИ І КВАНТОВОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ

КАЛЮЖНА ТЕТЯНА СЕРГІЇВНА

ВИВЧЕННЯ ЯВИЩА ІОНІЗАЦІЇ У СЕРЕДНІЙ ШКОЛІ

014.08 – Середня освіта “Фізика. Інформатика”

Дипломна робота на здобуття освітнього ступеня бакалавра

Науковий керівник:
Шафраньош Іван Іванович
д. ф.-м. н., професор

Ужгород – 2025

Регистрація _____

(номер)

« _____ » _____ 2025 р. _____

Дипломна робота допущена до захисту

Завідувач кафедри _____

(підпис)

Віталій БІЛАНІЧ

к. ф.-м. н., доцент

(науковий ступінь, вчене звання)

« _____ » _____ 2025 р.

Рецензент _____

(підпис)

Микола МАРГІТИЧ

(ім'я, прізвище)

к. ф.-м. н., доцент

(науковий ступінь, вчене звання)

РЕФЕРАТ

Дипломна робота містить: сторінок – 53, розділів – 3, рисунків – 22, таблиць – 12.

У даній дипломній роботі розглянуто проблему вивчення явища іонізації у курсі фізики середньої школи та можливості його поглибленого опрацювання на факультативних і гурткових заняттях. Основну увагу зосереджено на формуванні в учнів цілісного уявлення про фізичну природу іонізації як одного з фундаментальних процесів взаємодії випромінювання з речовиною.

З метою розширення змісту шкільного курсу фізики та підвищення його наукової спрямованості у роботі використано дослідження явища електронної іонізації складних молекул на прикладі біомолекули гуаніну, що входить до складу ДНК. Проаналізовано фізичні механізми електронної іонізації, процеси утворення позитивних іонів і фрагментацію молекул під дією електронного удару. Показано, що такі процеси можуть бути доступно інтерпретовані та використані для пояснення сучасних наукових уявлень у межах шкільного та позашкільного навчання.

У роботі наведено результати вимірювання мас-спектрів іонних фрагментів гуаніну, визначено повний та парціальні перерізи іонізації, а також досліджено енергетичну залежність повного перерізу іонізації в інтервалі від порогових значень до 200 еВ. Абсолютне значення повного перерізу утворення позитивних іонів гуаніну становить $(3,2 \pm 0,15) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ при енергії електронів 95 еВ.

Отримані результати використано для методичного обґрунтування включення елементів сучасної молекулярної фізики та радіаційної фізики до факультативних курсів і фізичних гуртків у закладах загальної середньої освіти. Показано, що приклади електронної іонізації складних молекул сприяють формуванню в учнів наукового світогляду, розвитку міжпредметних зв'язків фізики, хімії та біології, а також підвищують інтерес до дослідницької діяльності.

Ключові слова: іонізація, електронна іонізація, фізика в середній школі, факультативні заняття, фізичний гурток, мас-спектрометрія.

ABSTRACT

The thesis contains: pages - 53, chapters - 3, figures - 22, tables - 12.

This thesis addresses the problem of studying the phenomenon of ionization in the secondary school physics curriculum and explores the possibilities of its in-depth treatment in elective courses and physics clubs. The main focus is placed on the formation of students' holistic understanding of the physical nature of ionization as one of the fundamental processes of interaction between radiation and matter.

In order to expand the content of the school physics course and enhance its scientific orientation, the thesis incorporates the study of electron ionization of complex molecules, using the biomolecule guanine, a constituent of DNA, as an example. The physical mechanisms of electron ionization, the formation of positive ions, and molecular fragmentation under electron impact are analyzed. It is shown that these processes can be presented in an accessible form and effectively used to explain modern scientific concepts within both curricular and extracurricular educational activities.

The thesis presents the results of measurements of mass spectra of ionic fragments of guanine, determines the total and partial ionization cross sections, and investigates the energy dependence of the total ionization cross section in the energy range from threshold values up to 200 eV. The absolute value of the total cross section for the formation of positive guanine ions is $(3.2 \pm 0.15) \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ at an electron energy of 95 eV.

The obtained results are used to provide a methodological justification for incorporating elements of modern molecular and radiation physics into elective courses and physics clubs in general secondary education institutions. It is demonstrated that examples of electron ionization of complex molecules contribute to the development of students' scientific worldview, promote interdisciplinary connections between physics, chemistry, and biology, and increase interest in research-oriented learning.

Keywords: ionization, electron ionization, secondary school physics, elective courses, physics club, guanine, mass spectrometry.

Зміст

Зміст	5
Вступ.....	6
Розділ 1. Загальна характеристика гуаніну.....	8
1.1 Азотисті основи.....	8
1.2 Молекулярна структура та електронна будова гуаніну	9
1.3. Процес збудження та іонізації складних молекул.....	11
1.4. Огляд літературних даних з процесу електронної іонізації деяких біомолекул	12
Розділ 2. Методологія дослідження електронної іонізації молекул гуаніну	32
2.1 Основні методи досліджень іонізації	32
2.2 Експериментальна установка	39
Розділ 3 Результати досліджень явищ іонізації складних молекул.....	41
Результати досліджень явищ іонізації складних молекул на прикладі гуаніну	41
Висновки.....	49
Список використаної літератури	51

Вступ

Всі ми знаємо, що кожний живий організм має свою генетичну інформацію, що кодується в ДНК (дезоксирибонуклеїнова кислота) та РНК (рибонуклеїнова кислота). Однак ДНК є носієм спадкової інформації в клітинах, зберігаючи інструкції для синтезу всіх білків, а РНК бере участь у перенесенні генетичної інформації від ДНК до місця синтезу білка. Обидві нуклеїнові кислоти складаються з нуклеотидів, які складаються з трьох компонентів: азотистої основи, пентози та фосфатної групи. Азотисті основи поділяються на пуринові та піримідинові до складу яких входить: цитозин, тимін, урацил, аденін та гуанін який в подальшому буде розглядатись. Характеристики енергетичного стану вище згаданих основ і їх цілісність можуть бути зміненими зовнішніми факторами. До таких факторів можна віднести зокрема, потоки повільних електронів, які у великій кількості утворюються в біоструктурах при проходженні через них високоенергетичного випромінювання. Повільні електрони при зіткненнях з нуклеїновими кислотами збуджують їх енергетичні стани, іонізують або ж взагалі руйнують молекули.

Дія різноманітних факторів на молекули нуклеїнових кислот і їх компонентів може призвести до неконтрольованих змін у генотипі живих організмів. Одним із таких зовнішніх впливів є високоенергетичне іонізуюче випромінювання, яке генерує внутріклітинні потужні потоки низькоенергетичних вторинних електронів із енергіями від 0,1 до десятків електрон-вольт. Фізичний вплив вторинних електронів ініціює процеси дисоціативного захоплення, збудження та іонізацію молекул азотистих основ нуклеїнових кислот, які у свою чергу запускають ланцюг деструктивних змін у генетичних макромолекулах ДНК і РНК. Вище згадане змушує по-новому розглянути картину радіаційного впливу на живі організми. Для того щоб об'єктивно оцінювати радіобіологічні наслідки фізичних процесів збудження та іонізації, викликаних в біоструктурах електронним ударом, потрібні точні дані про величини абсолютних перерізів утворення позитивних і негативних іонів

нуклеотидних основ та інформація про найбільш імовірні канали фрагментації біомолекул.

Гуанін – одна з чотирьох основних нуклеїнових основ, що вирізняється найменшим потенціалом іонізації серед нуклеотидів, що і робить його ключовим об'єктом дослідження при вивченні механізмів радіаційного пошкодження ДНК. Процес іонізації гуаніну можна описати як квантово-механічну взаємодію між електронною структурою молекули та зовнішнім збуренням.

Мета роботи: дослідження явища електронної іонізації складних молекул для його поглибленого вивчення на факультативних та на гурткових заняттях у загальних закладах середньої освіти.

Об'єкт дослідження: особливості фізичних процесів, що супроводжують збудження та іонізацію молекул гуаніну при їхній взаємодії з електронами низької енергії.

Предмет дослідження: процеси повної та дисоціативної іонізації та процеси збудження молекул електронами малих енергій, вивчення мас-спектрів та енергетичних залежностей ефективних перерізів вказаних процесів від порогу до 200 еВ.

Розділ 1. Загальна характеристика гуаніну

1.1 Азотисті основи

Азотисті основи – гетероциклічні сполуки (рис. 1.1), у кільцях яких містяться азот та карбон, а всі зв'язки мають характер частково подвійних. До складу ДНК входять два типи азотистих основ: піримідини – тимін(Т) і цитозин(С); та пурини – аденін(А) та гуанін(Г).

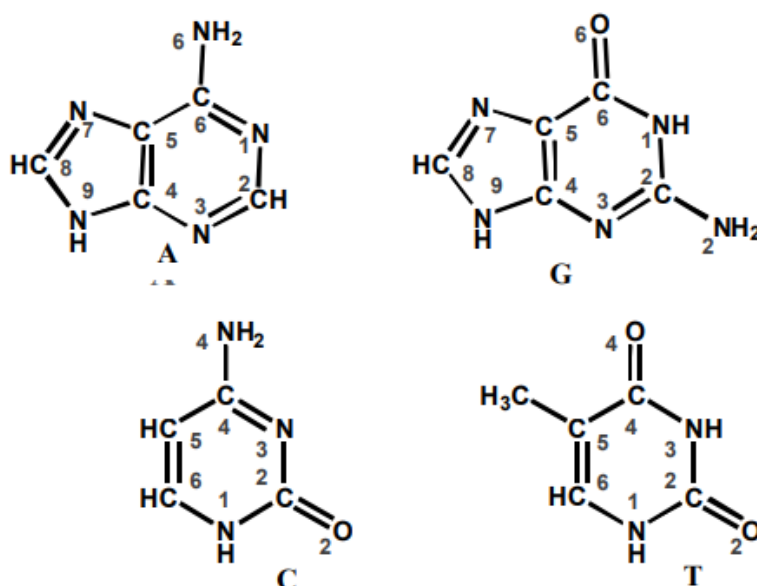


Рис. 1.1. Піримідинові (Т і С) і пуринові (А і Г) азотисті основи, що входять до складу ДНК. Наведено стандартну нумерацію атомів

Оскільки всі зв'язки кільці – частково подвійні, тоді навколо них обертання неможливе і азотисті основи є планарними, це означає що усі атоми кільця лежать практично в одній площині. Звичайно, що при цьому є можливими коливальні варіації довжини зв'язків кільця та валентних кутів, проте відсутність обертальних рухів робить азотисті основи конформаційно жорсткими конструкціями. Приєднані до кільця (екзоциклічні) аміногрупи, а також

метильна група тиміну обертаються на досить високих швидкостях, а залучення аміногруп до водневих зв'язків суттєво гальмує обертання.

Атоми азоту кільця та екзоциклічні атоми кисню є акцепторами, а NH_2 – групи донорами водневого зв'язку, тому дані групи здатні взаємодіяти з водою. Разом з тим, площина кільця є гідрофобною і кристали азотистих основ погано розчиняються у воді.

1.2 Молекулярна структура та електронна будова гуаніну

Гуанін одна з чотирьох основних азотистих основ, що є гетероциклічною органічною сполукою, яка належить до пуринових основ з яких в свою чергу складається ДНК (дезоксирибонуклеїнова кислота) та РНК (рибонуклеїнова кислота). Хімічна формула гуаніну $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$ (рис. 1.2), молекула складається з імідазольного кільця – трьох атомів вуглецю (C) і двох азоту (N) та піримідинового кільця – чотирьох атомів карбону (C) і двох азоту (N), що разом формують пуринову структуру.

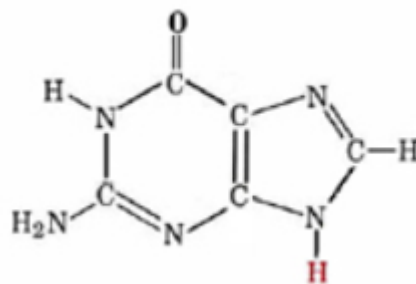


Рис. 1.2 Структурна формула гуаніну

Основними центрами електронної активності є:

- π -електронна система ароматичних кілець
- донорна аміногрупа ($-\text{NH}_2$)
- акцепторна група ($=\text{O}$)

Гуанін є кристалічною речовиною з високою температурою розкладу ($\sim 350^\circ\text{C}$). Він практично не розчиняється у воді, але може розчинитися в кислотах

та лугах. Ультрафіолетова (УФ) спектроскопія показує, що гуанін має характерне максимум поглинання у діапазоні 240-250 нм, який відповідає $p \rightarrow p^*$ переходам в ароматичній системі. Ці переходи активуються електромагнітним випромінюванням в УФ-діапазоні.

Ще одним важливим параметром є перша іонізаційна енергія гуаніну, яка становить приблизно:

$$I_1 \approx 7.75 \text{ eV}$$

це мінімальне значення серед нуклеїнових основ, що робить гуанін найбільш чутливим до іонізації та електронного збудження (рис. 1.3)

На графіку нижче наведено порівняння іонізаційних енергій основних азотистих основ нуклеїнових кислот: гуаніну(G), аденіну(A), тиміну(T), цитозину(C) та урацилу(U).

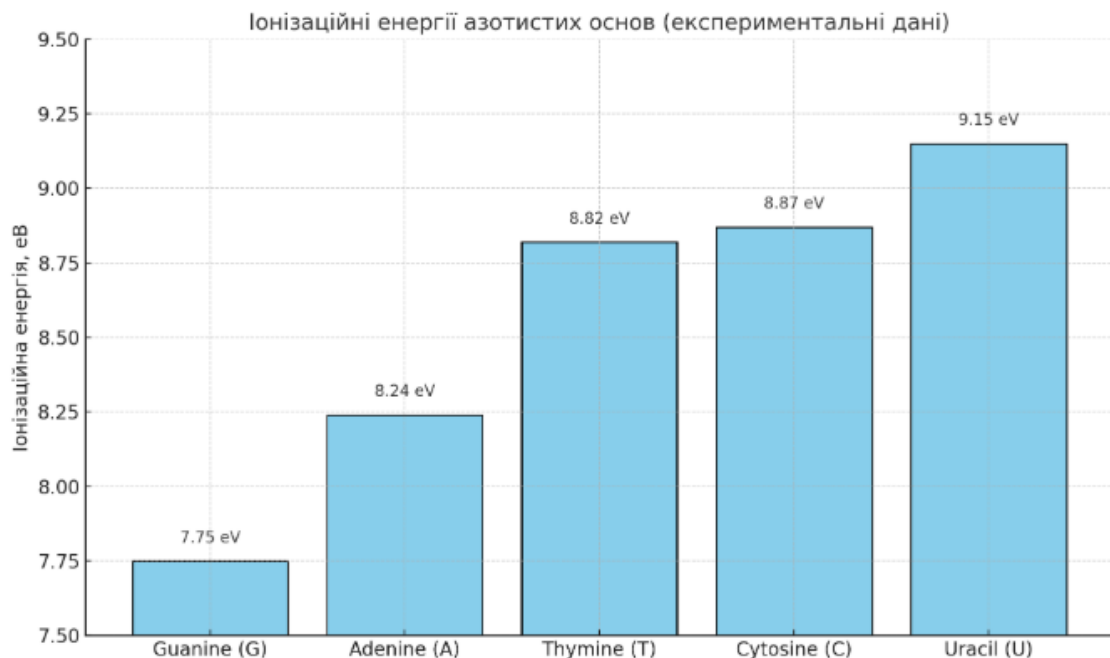


Рис. 1.3. Порівняння іонізаційних енергій

Гуанін має найменшу іонізаційну енергію, що підтверджує його виняткову чутливість до іонізуючого випромінювання. Зі зростанням іонізаційної енергії

зменшується ймовірність втрати електрона при однаковому енергетичному впливі. Тому з вище сказаного урацил має найбільше значення та є найстійкішим серед розглянутих основ, а гуанін має найменше значення та є найбільш нестійким.

1.3. Процес збудження та іонізації складних молекул

У фізиці молекулярних систем іонізація та збудження – це фундаментальні електронні процеси, що відбуваються в наслідок взаємодії молекул із зовнішнім збуджуючим агентом: електронами, фотонами, іонізуючим випромінюванням або іншими зарядженими частинками. Для складних органічних молекул таких як азотисті основи ДНК, ці процеси мають велике значення для розуміння радіаційного пошкодження, фотохімічних реакцій та переносу заряду.

Збудження молекул відбувається тоді, коли електрон у молекулі переходить з основного енергетичного стану у вищий. Такий перехід можливий лише за умови, що енергія переданого фотона або частинки відповідає різниці енергетичних рівнів

$$E_{\text{збудження}} = E^* - E_0 \quad (1.1)$$

де:

E^* – енергія збудженого стану;

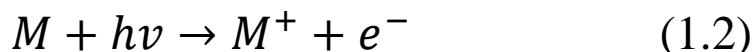
E_0 – енергія основного стану;

У складних молекулах збудження може відбуватись у таких формах:

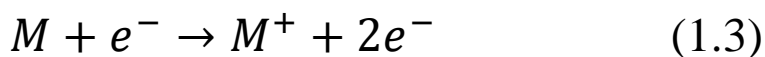
- $p \rightarrow p^*$ перехід – перехід між електронами у зв'язках p (часто в ароматичних кільцях)
- $n \rightarrow p^*$ перехід – перехід електрона з n орбіталі на p^* -орбіталь
- $\sigma \rightarrow \sigma^*$ перехід – перехід зі зв'язувальної на анти зв'язувальні орбіталі

Процеси збудження не змінюють заряду молекули, але призводять до її переходу в електронно збуджений стан з іншими квантовими характеристиками. Таким чином збудені стани мають короткий час життя (порядку фемто- або піко-секунд), і можуть релаксувати через флуоресценцію, фосфоресценцію або безвипромінювальне розсіювання.

Іонізація – це процес так званого видалення одного або кількох електронів з молекули, що приводить до утворення молекулярного іона або фрагментованих продуктів



або



де:

- $h\nu$ – енергія фотона,
- e^- – електрон (первинний або вторинний),
- M^+ – позитивно заряджений іон.

Ключовим параметром у цьому процесі є перша іонізаційна енергія, мається на увазі мінімальна енергія, необхідна для відриву електрона від молекули в її основному стані. Іонізація супроводжується часто структурною деформацією молекули та перебудовою електронної конфігурації. У складних органічних молекулах, таких як пуринові основи, електрони видаляються переважно з *p*-орбіталей, що зумовлює характерні піки у фотоелектронних спектрах.

Складні молекули, на відміну від атомів, мають велику кількість електронних рівнів та щільно розташованих збуджених станів. Це спричиняє:

- накладення спектральних ліній, що ускладнює їх ідентифікацію;
- внутрішню молекулярну релаксацію;
- міжсистемну конверсію;
- фрагментацію молекули після іонізації.

1.4. Огляд літературних даних з процесу електронної іонізації деяких біомолекул

Для вивчення явища захоплення електрона іонами у молекул метіоніну і норлейцину в роботі [5] було використано метод час-пролітної мас-спектрометрії. В результаті проведених експериментів були виміряні відносні перерізи процесів, що відбуваються при захопленні електрона іонами H^+ , He^{2+} з

енергією 6z keV (z - заряд іона) у молекул метіоніну $C_5H_{11}NO_2S$, однією з протеїногенних амінокислот, і молекул норлейцину $C_6H_{13}NO_2$, амінокислоти, що відноситься до непротеїногенних, і відрізняються від молекул метіоніну заміною гетероатома S на групу CH_2 . Зарядовий стан налітаючих іонів після взаємодії визначався електростатичним аналізатором. Імпульси детекторів іонів He^+ і атомів H, що утворилися після захоплення електрона, використовувалися в якості тимчасового "репера" системи реєстрації. Сигнали детектора час-пролітного мас-спектрометра реєструвалися в "багатостоповому" режимі, тобто в режимі, що дозволяє зафіксувати різницю часу між сигналом "репером" і часом детектування всіх зареєстрованих іонів фрагментів. Був розрахований і підібраний експериментально режим роботи мас-спектрометра, який визначається потенціалами його іонної оптики, який забезпечував повний збір іонів-фрагментів з початковими енергіями, що досягають 9 eV. Діапазон температур формування струменя молекул метіоніну був 170-190 °C, а молекул норлейцину - 130-150 °C.

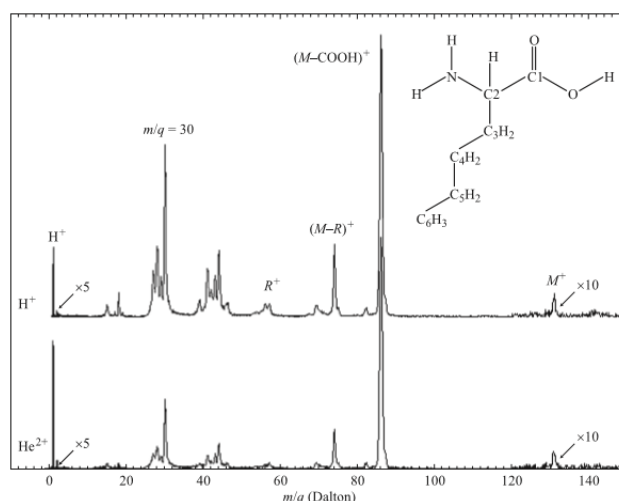


Рис. 1.4. Мас-спектр іонів-фрагментів молекул норлейцину, що утворюються при захопленні одного електрона іонами He^{2+} і H^+ . Енергія налітають іонів 6z keV (z - заряд іона). Інтенсивності піків у мас-спектрах в діапазоні мас m/q 0-8 помножені на 5, а в діапазоні 120-150 на 10. На вставці наведена структурна формула норлейцину [5].

Таблиця 1.1.

Відносні перерізи утворення різних іонів-фрагментів молекул норлейцину в процесі одноелектронного захоплення іонами H^+ , He^{2+} , при іонізації електронним ударом $E_{el} = 70 \text{ eV}$ і іонізації фотонами з $E_{hv} < 14 \text{ eV}$.

Ионы-фрагменты	m/q	He^{2+}	H^+	e^- [4,5]	$h\nu$ [6]
H^+	1	5	2	0	
H_2^+	2	1	0.2	0	
NH^+ , CH_3^+	15	4	7	2.6	
H_2O^+	18	5	9	1.0	
C_2H_2^+ , CN^+	26	4	6	0.6	
C_2H_3^+ , CHN^+	27	12	29	10.4	
C_2H_4^+ , CH_2N^+ , CO^+	28	17	40	20.0	
C_2H_5^+ , CH_3N^+ , CHO^+	29	8	22	7.2	
C_2H_6^+ , CH_4N^+	30	37	76	62.7	3.8
C_2H_7^+ ^a , CH_5N^+	31	7	15	0.9	
C_3H_3^+ , C_2HN^+	39	4	14	7.0	
C_3H_5^+	41	8	22	17.2	
C_3H_6^+	42	5	19	8.4	
C_3H_7^+	43	8	20	28.6	
C_3H_8^+ , CO_2^+	44	13	30	64.7	
COOH_4^+ , $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}^+$	45	3	6	1.9	
CH_4NO^+ , CH_2O_2^+	46	4	9	4.1	
CH_5NO^+	47	2	3	0.1	
C_4H_7^+ , $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}^+$	55	2	4	1.3	
C_4H_8^+	56	3	7	2.0	
C_4H_9^+	57	3	7	5.4	
C_5H_9^+ (R^+)	69	4	6	1.8	
$\text{C}_5\text{H}_{10}^+$	70	2	4	4.3	
$\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2^+$ ($M-R$) ⁺	74	16	25	30.9	2.3
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2^+$	75	2	3	5.3	0.4
$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}^+$ ($M-\text{COOH}$) ⁺	86	99	99	99.0	99.0
$^{13}\text{C}^{12}\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}^+$ ($M-\text{COOH}$) ⁺	87	8	8	5.8	
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2^+$ (M^+)	131 + 132	0.2	0.2	0.1	1.6

Примітка : Всі піки нормовані на величину основного піку $m/q = 86$ в мас-спектрах. З'єднання, зазначене індексом a , існує тільки в іонному стані [6].

Таблиця 1.2.

Відносні перерізи утворення різних іонів-фрагментів молекул метіоніну в процесі одноелектронного захоплення іонами H^+ , He^{2+} , при іонізації електронним ударом $E_{el} = 70 \text{ eV}$ і іонізації фотонами з $E_{hv} < 14 \text{ eV}$.

Ионы-фрагменты	m/q	He^{2+}	H^+	e^- [4,5]	k_{ν} [6]
H^+	1	24	6		
HN^+ , CH_3^+	15	14	13		
H_2O^+ , NH_2^+	18	13	18	4.0	
CHN^+ , C_2H_3^+	27	21	31	12.0	
CO^+ , CH_2N^+ , C_2H_4^+	28	53	73	37.0	
CHO^+ , CH_3N^+ , C_2H_5^+	29	21	31	9.0	
CH_2O^+ , CH_4N^+ , NO^+ , C_2H_6^+	30	30	55	11.0	
$\text{H}_3\text{S}^{+\delta}$, $\text{H}_3\text{O}_2^{+\delta}$, H_5NO^+	35	7	11	9.0	
C_2HN^+ , C_3H_3^+	39	5	12	3.0	
$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$, C_2HO^+ , C_3H_5^+	41	10	21	12.9	
$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^+$	42	19	25	10.0	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+$	43	14	19	5.5	
$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$, CO_2^+ , CS^+	44	24	61	5.0	
COOH^+	45	26	44	14.1	
CH_2S^+ , CH_2O_2^+	46	22	31	5.5	
CH_3S^+	47	23	33	18.5	14.6
CH_4S^+	48	18	19	8.3	
$\text{CH}_5\text{S}^{+\delta}$	49	7	9	4.7	
$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}^+$	55	33	22	26.0	
$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}^+$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}^+$	56	63	62	59.0	набл ^b
$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}^+$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}^+$	57	35	37	12.0	набл ^b
$\text{C}_2\text{H}_4\text{S}^+$	60	7	6	2.0	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^+$	61	99	99	99.0	4.4
$\text{C}_3\text{H}_6\text{S}^+$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2^+$ (M-R) ⁺	74	29	21	25.0	4.4
$\text{C}_3\text{H}_7\text{S}^+$ (R) ⁺ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2^+$	75	49	27	35.0	14.6
$\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}^+$	83	19	8	22.0	
$\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}^+$	84	16	8	2.0	
$\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_2^+$	87	13	7	9.0	
$\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_2^+$	88	22	16	9.0	
$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2^+$	101	28	11	22.0	40.8
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NS}^+$ (M-COOH) ⁺	104	27	10	15.0	16.0
$\text{C}_5\text{H}_9\text{NOS}^+$	131	27	9	41.0	
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NOS}^+$	132	17	7	6.0	
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}^+$ (M ⁺)	149-151	48	17	15.0	99

Примітка: Всі піки нормовані на величину основного піку в мас-спектрах. При зіткненні з частинками це пік з $m/q = 61$, а при фотоіонізації пік M^+ . З'єднання, відмічені індексом *a* існують тільки в іонному стані. Піки, відмічені індексом *b*, спостерігаються раніше в роботі [7], але чисельні дані не наводяться.

Таблиця 1.3.

Відносна інтенсивність пар іонів, що виникають при фрагментації двозарядних іонів метіоніну, що утворюються при взаємодії молекул з іонами He^{2+}

Іон 2 m/q	Іон 1 m/q												
	1	14	15	27	28	29	30	42	43	44	45	46	56
1	48												
2	45												
12	85												
13	76												
14	64	2											
15	42	10	3										
16	38	8	13										
25	35	5	4										
26	57	10	10										
27	67	16	25	0									
28	99	29	44	54	1								
29	41	16	23	37	48	0							
30	12	5	11	18	29	16							
32	47	8	5	7	28	14	20						
44	53	8	16	32	46	49	20	20					
45	81	14	25	40	85	54	30	20	28				
46	38	10	16	49	99	47	28	25	20	41			
47	16	4	8	22	54	26	16	17	14	20	22		
59	4	2	5	5	15	2	1	4	4	11	9	5	
60	1	2	3	4	11	1	1	4	9	51	17	23	32
61	3	1	6	3	9	1	1	9	39	43	40	35	56
62	1	1	3	1	2	1	1	35	39	38	19	5	25
63	1	0	2	1	3	0	1	28	7	8	4	3	6

Примітка: Іон1 - легкий фрагмент, зареєстрований першим, Іон2 - більш важкий фрагмент, зареєстрований другим. Нормування проведено з піку на мапі збігів з координатами Іон 1 $m/q = 28$ і Іон 2 $m/q = 46$, що має максимальну інтенсивність, рівну 100 [5].

Таблиця 1.4.

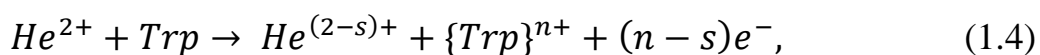
Відносна інтенсивність пар іонів, що виникають при фрагментації двозарядних іонів норлейцина, що утворюються при взаємодії молекули з іонами He^{2+}

Ion 2 <i>m/q</i>	Ion 1 <i>m/q</i>										
	1	15	26	27	28	29	30	41	42	43	44
1	19										
2	45										
12	42										
13	31										
14	32										
15	31	1									
16	32	5									
25	40	4									
26	78	10	1								
27	86	22	28	1							
28	80	38	57	99	1						
29	33	17	37	71	81	1					
30	10	8	15	35	59	36					
31	3	2	7	14	15	16	43				
32	1	1	1	7	13	7	40				
33	1	1	1	2	10	9	22				
34	1	1	1	1	4	6	25				
35	4	1	1	2	3	3	23				
36	24	2	2	4	4	4	10				
37	44	5	4	7	9	7	6				
38	43	10	8	12	19	14	8				
39	34	15	8	17	27	15	8				
40	18	12	8	17	26	14	7				
44	8	8	5	19	17	12	15	16	22	12	
45	8	5	5	22	17	10	18	15	15	29	10
46	5	5	6	23	17	10	23	21	17	23	25
56	2	4	3	13	12	35	34	1	1	1	3
57	1	3	7	11	19	50	16	2	1	2	7
58	0	0	3	4	17	22	2	1	2	1	3

Примітка: Ion1 - легкий фрагмент, зареєстрований першим, Ion2 - більш важкий фрагмент, зареєстрований другим. Нормування проведено з піку на мапі збігів з координатами Ion1 $m/q = 27$ і Ion2 $m/q = 28$, що має максимальну інтенсивність, рівну 100 [5].

Отже, виміряні відносні перетини процесів, що відбуваються при захопленні електрона іонами H^+ , He^{2+} у молекул метіоніну і норлейцина. Виділено внесок процесів захоплення з іонізацією і захоплення з двократною іонізацією в повний переріз захоплення одного електрона. Виміряні відносні перерізи утворення іонів фрагментів, які супроводжують процес захоплення одного електрона. Показано, що для досліджених амінокислот схема фрагментації молекулярних іонів залежить від способу іонізації молекул. Однак для всіх розглянутих способів іонізації одними з основних за величиною перерізу є процеси відриву нейтральної групи $COOH$ і залишку бічного ланцюга R амінокислоти як нейтрального, так і зарядженого. Молекула метіоніну більш стійка до процесу видалення одного з валентних електронів, ніж молекула норлейцина. Ймовірність утворення недисоційованого іону метіоніну при захопленні електрона іоном He^{2+} становить 4.4%, а при захопленні електрона протоном 1.5% від повного перетину захоплення одного електрона. Для молекули норлейцина ці величини складають 0.06% і 0.03% відповідно.

У роботі [8] розглядаються елементарні процеси при зіткненнях іонів з молекулами триптофану (*Trp*). Експерименти були виконані методом час-пролітної мас-спектрометрії. Метою цієї роботи було дослідження механізму радіаційних ушкоджень молекул амінокислот, засноване на вимірі відносних перерізів різних елементарних процесів зміни зарядового стану партнерів зіткнення при взаємодії іонів He^{2+} з молекулами ароматичної амінокислоти триптофан ($C_{11}H_{12}N_2O_2$).



У даній роботі була використана експериментальна методика, застосована раніше при дослідженні взаємодії іонів з аліфатичними амінокислотами. Перетин іонного пучка і молекулярного струменя відбувалося в області однорідного електричного поля, яке направляло іони, що утворилися в газі-мішені, в іонно-оптичну систему час-пролітного мас-спектрометра. Іони, що пройшли оптичну систему мас-спектрометра, додатково прискорювалися

напругою 14 kV, після чого реєструвалися детектором в рахунковому режимі. Завдяки додатковому прискоренню досягалася висока і практично однакова ефективність реєстрації іонів різної маси і заряду. Сигнали детектора час-пролітного мас-спектрометра реєструвалися в "багатостоповому" режимі. Мас-спектрометр забезпечував повний збір іонів-фрагментів з початковими енергіями до 9 eV. В таблиці 1.5 приведені відносні перерізи елементарних процесів, а на мал.1.6 мас-спектр триптофана.

Таблиця 1.5.

Відносні перерізи елементарних процесів $\{2(2-s)0n\}$. Відносна кількість протонів, що утворюються в процесі $\{2(2-s)0n\}$, від загального числа зареєстрованих протонів [10].

Процесс	Относительное сечение	$N_{2,n}(H^+)/\sum_{2,n}N_{2,n}(H^+)$, %
σ^{21}	100	11.9
σ^{20}	70.2 ± 5	88.1
σ_{01}^{21}	83.9 ± 5	2.8
σ_{02}^{21}	11.6 ± 3	6.1
σ_{03}^{21}	4.5 ± 1.5	2.9
σ_{02}^{20}	43.9 ± 3	51.0
σ_{03}^{20}	26.3 ± 3	37.5

З наведених даних випливає, що фрагментація утвореного проміжного молекулярного іона сильно залежить від його заряду і електронного збудження. Характерною особливістю фрагментації іонів органічних речовин є утворення протонів, причому, як показали вимірювання, в основному утворення протонів відбувається при фрагментації багатозарядних ($n > 1$) проміжних молекулярних іонів. Для порівняння в табл. 1.6 наведені дані з фрагментації молекул триптофану при іонізації електронами ($E_{el} = 70$ eV) і СУФ випромінюванням He I ($E_{\gamma} = 21.2$ eV).

Таблиця 1.6 .

Відносна інтенсивність іонів-фрагментів, що утворюються при фрагментації однозарядного іона Trp^+ [5].

Фрагмент	m, u	{2101}	$E_p = 21.2 \text{ eV}$ [3]	$e^- E_{el} = 70 \text{ eV}$ [20]
H^+	1	12		
$\text{HCNH}^+, \text{CO}^+$	28	42		74
$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+, \text{CO}_2^\pm$	44	9	8	11
$\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2^\pm$	74	11	6	13
C_6H_5^\pm	77	25	10	85
$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}^+$	103	8	16	83
$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}^+$	104	13	13	11
$\text{C}_9\text{H}_7^+, \text{C}_8\text{H}_5\text{N}^+$	115	2	5	16
$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}^+$	117	23	26	29
$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^+$	129	54	45	33
$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}^+$	130	999	999	999
$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}^+$	131	145	178	101
$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}^+$	132	26	22	20
$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}^+$	142	12	7	7
$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2^\pm$	158	15	22	16
$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2^\pm$	159	18	30	20
$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2^\pm$	160	7	10	3
$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2^\pm$	204 + 205 + 206	96	58	55

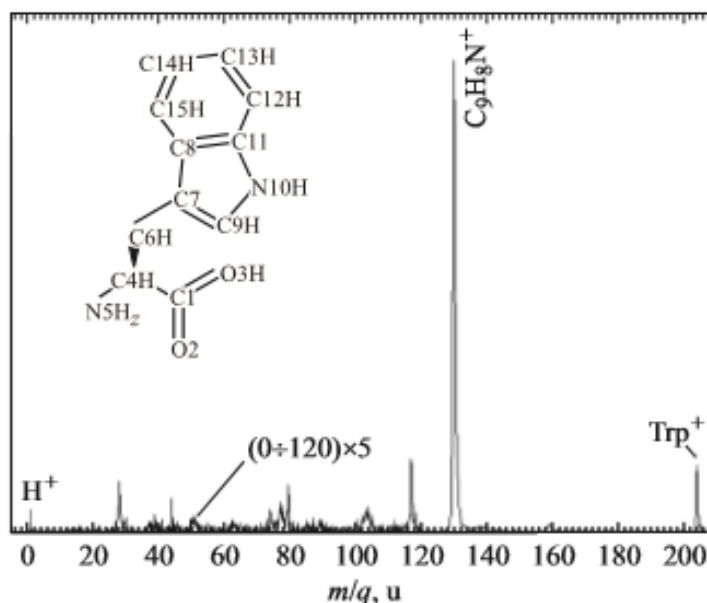


Рис. 1.5. Мас-спектр іонів-фрагментів проміжних однозарядних іонів Trp^+ , що утворюються в процесі одноелектронного захоплення {2101}. Частина спектра в діапазоні мас від 1 до 120 u помножена на 5 (u – атомна одиниця маси). На вставці зображена структурна формула триптофану. Числа близько атомів C, N і O позначають порядковий номер атома [8].

З високою ймовірністю відбувається утворення фрагмента з масою $m = 131$ u, що представляє собою протоновану бічний ланцюг амінокислоти. Ідентифікація піку $m = 28$ u як іона фрагмента $\text{HC}_4\text{N}_5\text{H}^+$ (див. вставку на рис. 1.5) була заснована на результатах робіт присвячених фрагментації деяких аліфатичних амінокислот.

Таблиця 1.7.

Дефект енергії процесу $\text{He}^{2+} + \text{Trp} \rightarrow \text{He}^+(n) + \text{Trp}^+(k)$ і енергія збудження проміжних іонів $\text{Trp}^+(k)$ [9].

Начальное состояние	Конечное состояние	Q , eV	$E_z(\text{Trp}^+(k)) - E_z(\text{Trp}^+(1))$, eV	R_z , au
$\text{He}^{2+} + \text{Trp}$	$\text{He}^+(n=1) + \text{Trp}^+(1)$	-46.62	0	$< 1^*$
	$\text{He}^+(n=1) + \text{Trp}^+(17)$	-39.02	26.4	$\sim 1.5^*$
	$\text{He}^+(n=2) + \text{Trp}^+(1)$	-5.80	0	4.7
	$\text{He}^+(n=2) + \text{Trp}^+(2)$	-5.25	0.55	5.2
	$\text{He}^+(n=2) + \text{Trp}^+(3)$	-3.83	1.97	7.1
	$\text{He}^+(n=2) + \text{Trp}^+(4)$	-2.50	3.3	10.9
	$\text{He}^+(n=2) + \text{Trp}^+(5)$	-1.78	4.02	15.2

Як видно з наведених даних (графа Rс табл. 1.7), при захопленні електрона в основний стан іона $\text{He}^+(n=1)$ Q дуже великий. Отже, цей канал процесу може здійснюватися тільки при близьких зіткненнях, і тому перетин процесу має бути малим. Реалізація цього каналу процесу повинна вести до появи проміжного молекулярного іона $\text{Trp}^+(k)$ в збудженому стані, наприклад, з 2s вакансіями у атомів C, O або N ($k = 11-17$).

У табл. 1.8 і 1.9 наведені відносні інтенсивності пар іонів, отримані з аналізу двовимірної карти збігів, в якій по осі x відкладено час реєстрації першого іона-фрагмента, а по осі y - другого. Дані в таблицях нормовані на найінтенсивніший пік, який для процесу захоплення з іонізацією відповідав групі Ion1 (25-29), а Ion2 - 130, а для процесу дворазового захоплення - групі Ion1 (25-29), а Ion2 - (36-46).

Таблиця 1.8.

Відносна інтенсивність пар іонів, що утворюються при фрагментації двозарядних іонів Trp^{2+} в процесі захоплення з іонізацією {2102}. Дані нормовані на інтенсивність групи піків (25-29u, 130u) [8].

Ion1/Ion2	1	11-17	25-29	36-46	49-54	74
12-17	20					
25-29	22	22				
36-46	21	16	71			
49-54		7	33	33		
58-68		45	22	20	7	
70-82			32	14	6	
82-94			11	10	4	
96-106			18			
107-120			6			
130			99	17	3	20

Таблиця 1.9.

Відносна інтенсивність пар іонів, що утворюються при фрагментації двозарядних іонів Trp^{2+} в процесі двоелектронного захоплення {2002}. Дані нормовані на інтенсивність групи піків (25-29u, 36-46u) [8].

Ion1/Ion2	1	11-17	25-29	36-46	49-54	74
12-17	46					
25-42	94	39				
36-46	65	32	99			
49-54	41	17	54	28		
58-68	25		34	26	12	
70-82			38	16	7	
82-94			12	6		
96-106			12			
130			10	2		2

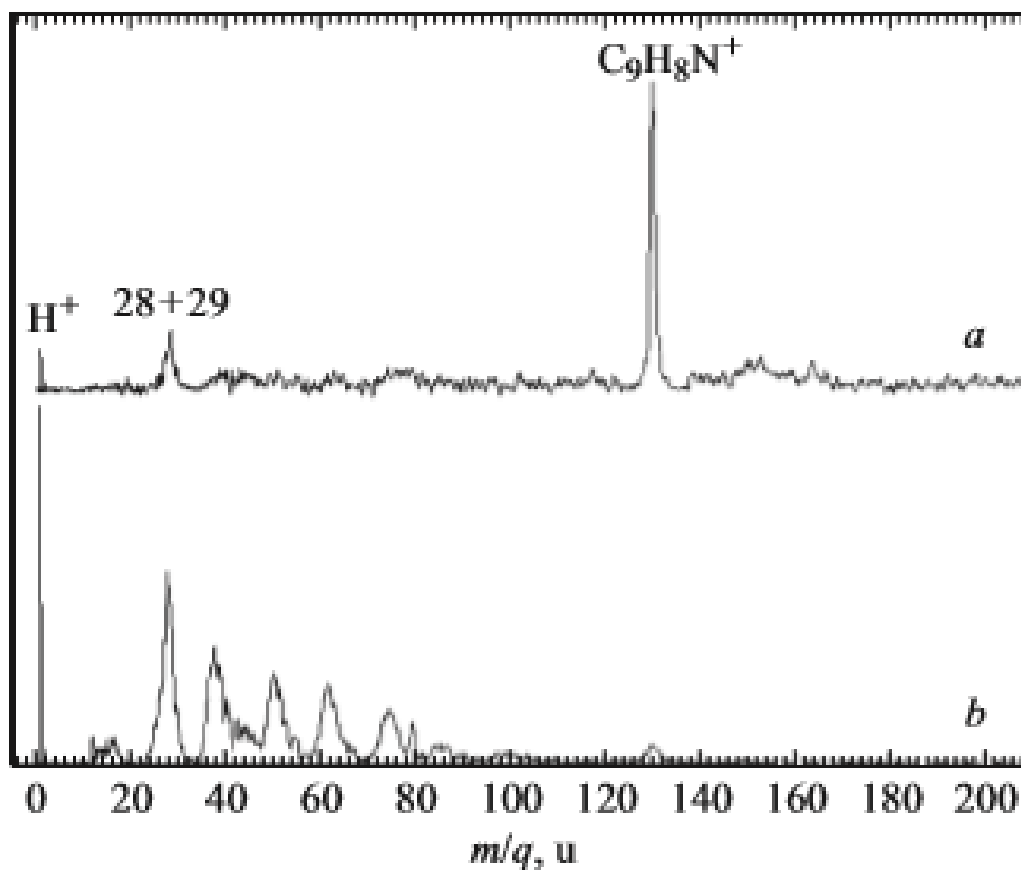


Рис. 1.6. Мас-спектр іонів-фрагментів проміжних двозарядних іонів Trp^{2+} , що утворюються в процесах захоплення одного електрона з іонізацією $\{2102\}$ (спектр а) і двохелектронними захоплення $\{2002\}$ (спектр б). Для зручності спектр (а) зсунутий по осі ординат [8].

Як видно з наведених даних, спектри іонів фрагментів сильно відрізняються. В спектрі (а) є три яскраво виражені піки, відповідні масам 1u, (28 + 29) u і 130 u. В спектрі (б) добре виділяються піки 1u і 130 u, а також пік з масою 79.5u, ідентифікований як двозарядний іон $C_{10}H_{11}N + 22$. Решта спектру формується піками, що представляють собою групи не дозволяється піків. Пік з масою 79.5u, що утворюється в процесі $\{2102\}$, не має парної частки і тому при формуванні мас-спектрів, в яких утворилася тільки одна заряджена частинка, включається в спектр процесу $\{2101\}$, що враховувалося при обробці спектрів.

Авторами вивчено канали процесу фрагментації проміжних однозарядних і двозарядних молекулярних іонів триптофану, що утворюються в процесах одноелектронного захоплення, двоелектронними захоплення і захоплення електронів з іонізацією. Спостерігається суттєва різниця в мас-спектрах фрагментації проміжних двозарядних іонів, що утворюються в процесах захоплення з іонізацією і подвійного захоплення, пов'язане з різною енергією збудження іонів.

Авторами дослідження [3] вивчалася лазерна індукована акустична десорбція / електронна іонізація амінокислот та малих пептидів. Лазерна акустична десорбція (LIAD) дозволяє десорбувати нейтральні енергонезалежні сполуки, незалежно від їх волатильності або термічної стійкості. Багато різних методів іонізації були пов'язані з LIAD. Отже, ця установка забезпечує кращий контроль за типом утворених іонів, ніж інші способи випаровування / іонізації мас-спектрометрії, які звичайно використовуються для характеристики біологічних молекул, таких як ESI або MALDI. У цьому дослідженні корисність LIAD разом з електронною іонізацією (EI) була перевірена на аналіз загальних амінокислот без похідної. Результати порівнювали переважно з раніше зареєстрованими мас-спектрами EE, отриманими з використанням термічної десорбції / EI. Проте гідрохлоридна сіль аргініну демонструє яскраво відмінний масивний спектр LIAD / EI, ніж раніше опублікований матричний спектр літератури EI, ймовірно, через його високоорганізовану бічну ланцюг, що робить особливо сприятливу цвітеріонну форму. Нарешті, масові спектри EI вимірювали для семи невеликих пептидів, включаючи ди-, три- та тетрапептиди. Ці мас-спектри показують різні типи іонів. Проте, іони типу $n + 6$ поширені. Крім того, електронно-індукована дисоціація (EID) протонізованих пептидів, як повідомляється, утворює в першу чергу іони n типу. Крім того, спостерігалися втрати невеликих нейтральних молекул і розщеплення бічних ланцюгів, що нагадують інші методи фрагментації високої енергії, такі як EID. Нарешті, виявлено, що ізомерні дипептиди LG та IG продукують різко різні мас-спектри

ЕІ, що дозволяє диференціювати амінокислоти лейцину та ізолейцину в цих дипептидах.

Дослідження [4] фрагментації молекули валіну електронним ударом проводилися методом мас-спектрометричного аналізу. Було досліджено утворення іонних продуктів одноразової і дисоціативної іонізації молекули валіну ($C_5H_{11}NO_2$) електронами високих (11.5 MeV) і низьких (менш 150 eV) енергій. Отримано мас-спектри досліджуваної молекули і припорогові функції виходу її іонних фрагментів, для яких визначені абсолютні значення енергій утворення. У роботі наводяться результати дослідження фрагментації вихідних молекул валіну під впливом електронного удару з використанням техніки пересічних молекулярного і електронного пучків і мас-спектрометричного аналізу продуктів взаємодії. Позитивно заряджені іони аналізувалися по відношенню їх маси до заряду за допомогою модернізованого магнітного мас-спектрометра МІ-1201.

Пучок низькоенергетичних електронів (10-150 eV) формувався за допомогою трьохелектродної електронної гармати з можливістю стабілізації струму пучка електронів з енергетичної неоднорідністю не гірше 0.2-0.5 eV. Позитивні іони, що виникають у сфері взаємодії зазначених пучків, прямували в аналізатор мас-спектрометра, де вони поділялися по відношенню маси до заряду і реєструвалися електронметричним каналом. Система детектування корисного сигналу, його циклічного накопичення в часі, обробки і візуалізації в режимі реального часу керувалася персональним комп'ютером і забезпечувала вимір мас-спектрів досліджуваних молекул і енергетичних залежностей виходу її іонних фрагментів.

На рис. 1.7 наведено мас-спектр молекули валіну, який ілюструє загальну картину виходу фрагментів досліджуваної молекули $C_5H_{11}NO_2$. В цілому отриманий мас-спектр подібний приводиться в базі даних НІСТ для валіну, D- і DL-валіну. Основна відмінність полягає в більш високому виході іонів в діапазоні мас 27-30 a.m.u. Пік, відповідний виходу материнського іона, в спектрі відсутній, що характерно для мас-спектрів інших аліфатичних амінокислот і

пов'язане з низькою стійкістю молекулярного іона, утвореного при іонізації. Основний канал дисоціації молекули валіну при електронному ударі, як і для більшості α -амінокислот, обумовлений розривом C-C α -зв'язку, в результаті якого утворюється іон з масою $m/z = 72$ a.m.u., Тобто найбільш ймовірний процес дисоціації молекули валіну обумовлений від'єднанням нейтральної карбоксильної групи.

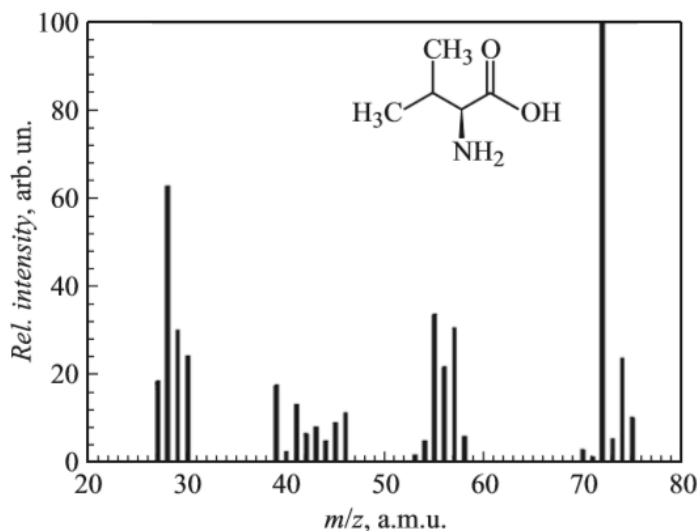


Рис. 1.7. Мас-спектр неопромінених молекул валіну. Вставка - структурна формула молекули [13].

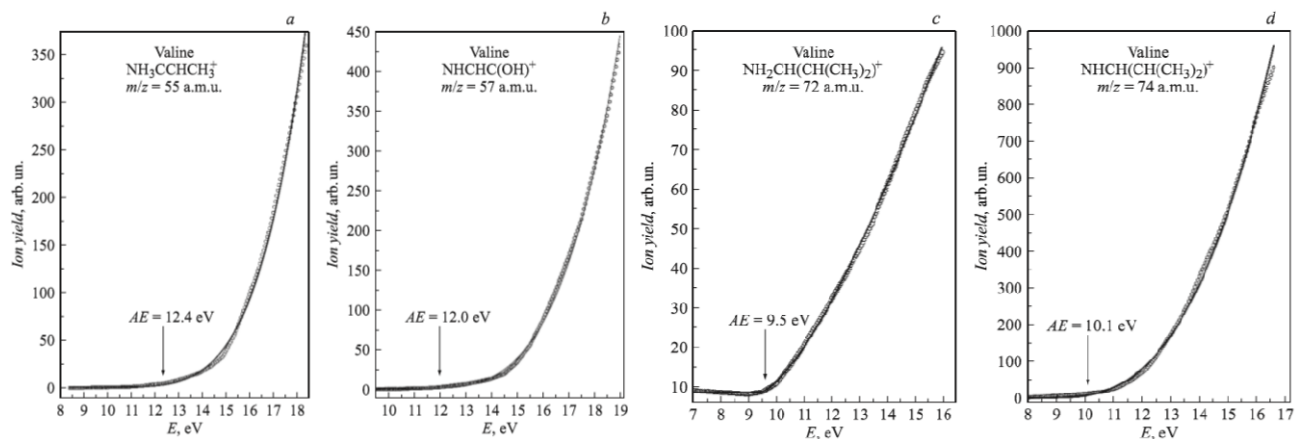


Рис. 1.8. Початкові ділянки функцій виходу основних іонних фрагментів молекул валіну: a- $m/z = 55$, b- $m/z = 57$, c- $m/z = 72$, d- $m/z = 74$ a.m.u. [13]

Порівняння інтенсивностей основних піків мас-спектрів (приведених до піку масою $m = 72$ a.m.u., rel.u.) для неопроміненого і опромінених зразків молекули валіну.

Масса, a.m.u.	Атомарный состав иона	Доза облучения, kGy		
		0	5	20
27	C ₂ H ₃ , HCN	18.7	16.9	12.5
28	CH ₂ N	63.0	54.9	40.1
29	CH ₃ N	30.0	29.7	18.1
30	CH ₄ N	24.5	23.0	15.9
39	C ₃ H ₃	17.7	15.4	20.3
41	C ₃ H ₅	13.5	14.9	24.1
42	C ₃ H ₆	6.8	9.7	10.3
43	C ₃ H ₇	8.3	12.3	16.8
44	CO ₂	5.2	10.3	8.6
45	CHO ₂	9.4	8.2	48.3
46	CH ₂ O ₂	11.5	9.2	12.5
55	C ₃ H ₅ N, C ₄ H ₇	33.9	30.8	36.2
56	C ₂ H ₂ NO, C ₄ H ₈	21.9	22.6	31.9
57	C ₂ H ₃ NO, C ₃ H ₇ N, C ₄ H ₉	30.7	33.3	37.0
58	C ₂ H ₄ NO	6.2	5.6	7.3
72	C ₄ H ₁₀ N	100	100	100
74	C ₂ H ₄ NO ₂	24.0	31.3	30.6
75	C ₂ H ₅ NO ₂	10.4	14.4	12.5

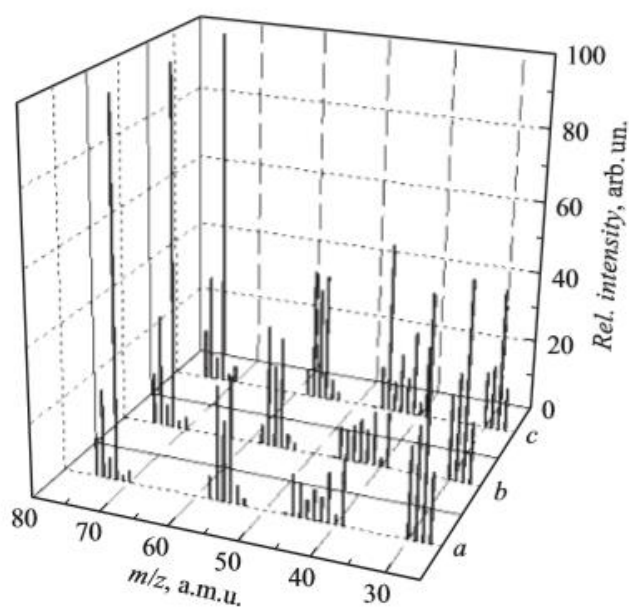


Рис.1.9. Мас-спектри неопромінених (a) і опромінених (доза: b – 5 kGy, c – 20 kGy) молекул валіну [13].

Молекули валіна як мілкокристалічного порошка опромінювалися електронним пучком енергією 11.5 MeV при двох дозах опромінення – 5 kGy (інтегральний потік - $1.56 \cdot 10^{13}$ e / cm²) і 20 kGy (інтегральний потік - $6.24 \cdot 10^{13}$ e / cm²). У подібному експерименті неминучим є присутність гальмівного випромінювання, яке також вносить певний внесок в результуючий процес. Щоб уникнути термічної деградації зразка, температура образу під час опромінення контролювалася мідь - константановою термопарою. Неоднорідність поля опромінення в місці знаходження зразка не перевищувала 1%.

Аналіз зміни мас-спектрів молекул валіну, опроміненого високоенергетичними електронами дозами 5 і 20 kGy, показує, що взаємодія високоенергетичних електронів з молекулою валіну не приводить до появи нових піків у мас-спектрі, однак викликає помітні зміни в ефективності наявних каналів дисоціативної іонізації молекули. При загальній тенденції до елімінування функціональних груп найбільш імовірним виявляється відщеплення аміногрупи. Таким чином, можна зробити висновок, що мас-спектрометричним методом досліджена фрагментація молекул валіну електронним ударом як малих (70 eV), так і високих (11.5 MeV) енергій. Вперше отримані мас-спектри цих молекул при зазначених енергіях. Показано, що опромінення призводить до руйнування частини молекул, ступінь якого залежить від отриманої дози опромінення.

Авторами роботи [14] досліджувалися процеси іонізації молекул цитозину в газовій фазі повільними монокінетичними електронами. В дослідженні отримана енергетична залежність повного перерізу утворення позитивних іонів молекул цитозину (див. рис.1.10). Як видно із малюнку крива іонізації цитозинових молекул є пологою із слабо вираженими особливостями та широким максимумом в діапазоні від 73 до 90 eV. Зокрема, при енергії 78 eV переріз іонізації рівний $(7,8 \pm 0,8)$ 10⁻¹⁶ см². Отриманий у даній роботі переріз утворення позитивних іонів має зміст повного перерізу, тобто включає в себе перерізи утворення іонів як цілої

молекули, так і її фрагментів (так звані парціальні перерізи). Поріг утворення позитивних іонів рівний $9,0 \pm 0,2$ eV.

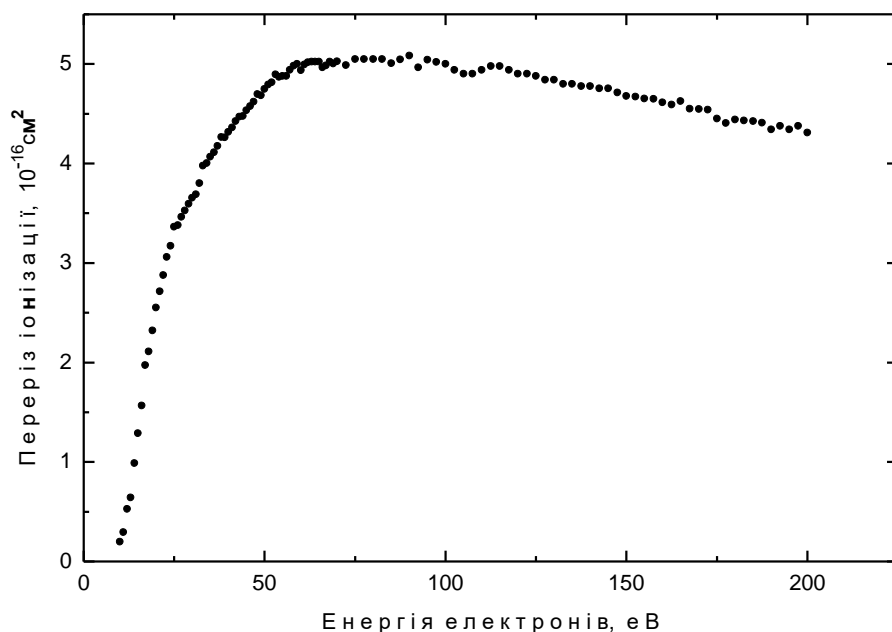


Рис. 1.10. Енергетична залежність повного перерізу утворення позитивних іонів молекул цитозину [14].

Методом електронного і молекулярного пучків, що перетинаються, були досліджені процеси утворення позитивних і негативних молекул основ нуклеїнових кислот тиміна під дією повільних електронів. Розроблена авторами методика [14] дозволила визначити інтенсивність молекулярного пучка і визначити енергетичні залежності і абсолютні величини повних перерізів утворення позитивних і негативних іонів молекул тиміна. Було встановлено, що максимальних значень переріз утворення позитивних іонів досягає при енергії 95 eV, а його абсолютна величина складає відповідно $1,4 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. Повний переріз утворення негативних іонів складає $8,2 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ при енергії 1,1 eV. На відміну від позитивних іонів, утворення негативних іонів тиміна помітно проявляється в дуже вузькій області енергій бомбардуєчих електронів, тобто має резонансний характер.

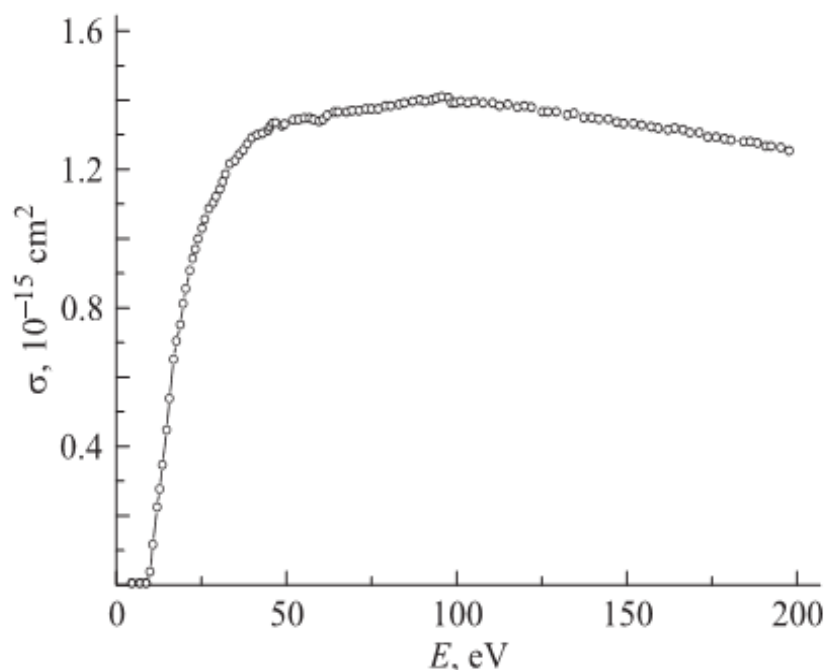


Рис. 1.11. Енергетична залежність перерізу утворення позитивних іонів тиміну [14].

Методом електронного та молекулярного пучків, що перетинаються, вперше отримані дані про абсолютні величини перерізів утворення позитивних та негативних іонів азотистої основи нуклеїнових кислот - аденіну. Розроблена методика [15] дозволила визначити інтенсивність молекулярного пучка, отримати енергетичні залежності і абсолютні величини повних перерізів утворення позитивних і негативних іонів молекул аденіну (див. рис. 1.12). Встановлено, що абсолютна величина повного перерізу утворення позитивних іонів аденіну становить $(2,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ при енергії електронів 85 eV. Повний переріз утворення негативних іонів максимального значення досягає при енергії $(1,1 \pm 0,15) \text{ eV}$, а його абсолютна величина становить $(6,0 \pm 1,2) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$. Виміряні мас-спектри молекул аденіну і визначені перерізи дисоціативної іонізації.

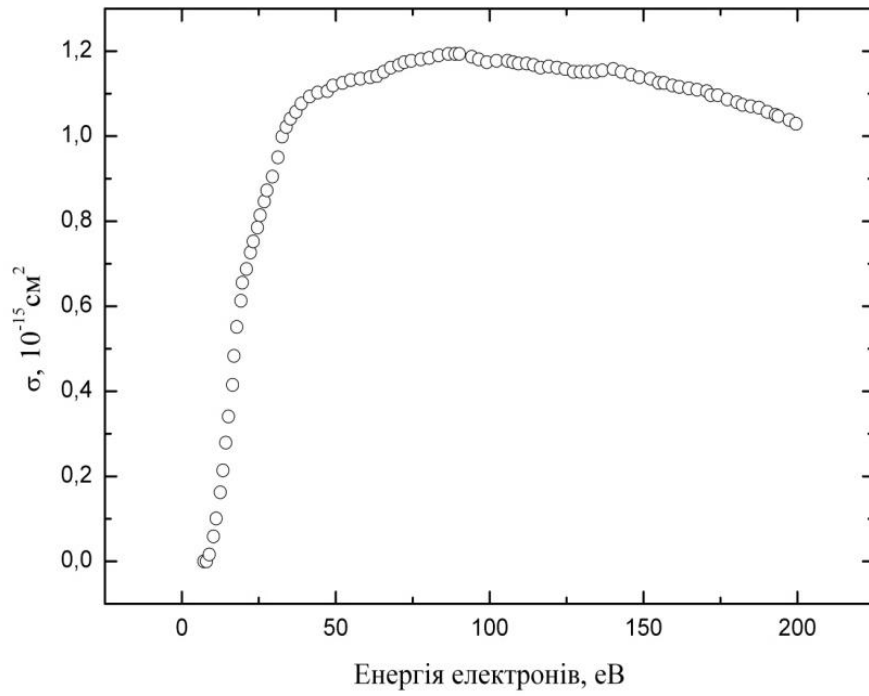


Рис. 1.12. Залежність абсолютної величини перерізу утворення позитивних іонів аденіну від енергії електронів [15].

Розділ 2. Методологія дослідження електронної іонізації молекул гуаніну

2.1 Основні методи досліджень іонізації

Метод вимірювання повного перерізу іонізації. Ефективний переріз слугує мірою ймовірності того, що в результаті зіткнення частинок за певних умов буде мати відповідний тип реакцій. Величина ефективного перерізу залежить від природи частинок, від типу реакцій, від швидкості наближення частинок, які зіштовхуються і від параметра зіткнення. Для завдань, коли необхідно визначити повний переріз іонізації потрібно виміряти струм усіх утворених іонів, які утворилися при проходженні пучка електронів через середовище мішеней. Базовим співвідношенням за умови однократності зіткнень впливає наступне:

$$i^+ = i_e n \sigma_i l, \quad (2.1)$$

де i^+ - струм іонів, i_e - струм пучка електронів, n - концентрація мішеней, σ_i - шуканий повний переріз іонізації, l - шлях електронів в середовищі мішеней.

Не залишається сумнівів, що струм усіх утворених іонів є сумою струмів іонів різної зарядності:

$$i^+ = 1i^1 + 2i^{2+} + \dots + ni^{n+}. \quad (2.2)$$

Враховуючи вище наведену формулу (2.2) повний переріз іонізації σ_i включає в собі перерізи утворення атомарних та молекулярних іонів різної зарядності:

$$1\sigma_i^+ + 2\sigma_i^{++} + \dots + n\sigma_i^{n+}, \quad (2.3)$$

а також перерізи утворення заряджених фрагментів молекули:

$$\sigma_i(x_1) + \sigma_i(x_2) + \dots + \sigma_i(x_n). \quad (2.4)$$

Перерізи $n\sigma_i^{n+}$ та $\sigma_i(x_n)$ часто називають парціальними перерізами іонізації. Залежність перерізу іонізації від енергії бомбардуючих електронів називають функцією іонізації.

Розглянемо прилад Тейта і Сміта, що показаний на рис. 2.1, для вимірювання повних перерізів іонізації. Мішені формуються методом комірки. Джерелом електронів служить вольфрамовий катод F, розташований усередині танталового циліндра C, який був привареним в скляну трубку з пірексу. У диску, розташованому перед катодом є ряд отворів, що дозволяє добре відкачувати простір між діафрагмами S_1 і S_2 . Єдиний отвір між двома відділами вакуумної трубки – отвір діафрагми S_2 ; його діаметр дорівнює 0,035 см. Таким чином, продукти дисоціації газу не можуть дифундувати в інший відділ, в якому міститься газ-мішень при тиску 10^{-4} - 10^{-3} мм рт.ст. Між F і S а також між S_2 S_3 підтримується постійна різниця потенціалів, тоді як на S_3 і S_4 подається регульована прискорююча напруга. Завдяки такому пристрою струм електронів в пастці T не залежить від величини V. На вакуумну трубку надягається соленоїд, який створює аксіальне магнітне поле ($B \sim 10^{-3}$ Тл) який формує первинні електрони в добре сфокусований пучок. Без цього, через розсіювання пучка електронів молекулами газу, потрібні були б сильні електричні поля для виключення попадання розсіяних електронів на колектор іонів P_1 і тоді енергія падаючих електронів сильно змінювалася б при русі вздовж напрямку пучка. Якщо відсутнє таке магнітне стягування пучка, розсіяні з пучка електрони можуть викликати вторинну електронну емісію з внутрішніх поверхонь установки. В дослідах Тейта і Сміта струм пучка електронів становить близько $5 \cdot 10^{-8}$ А. Магнітне поле виключало можливість попадання пучка на краї будь-якої діафрагми, через яку проходить пучок.

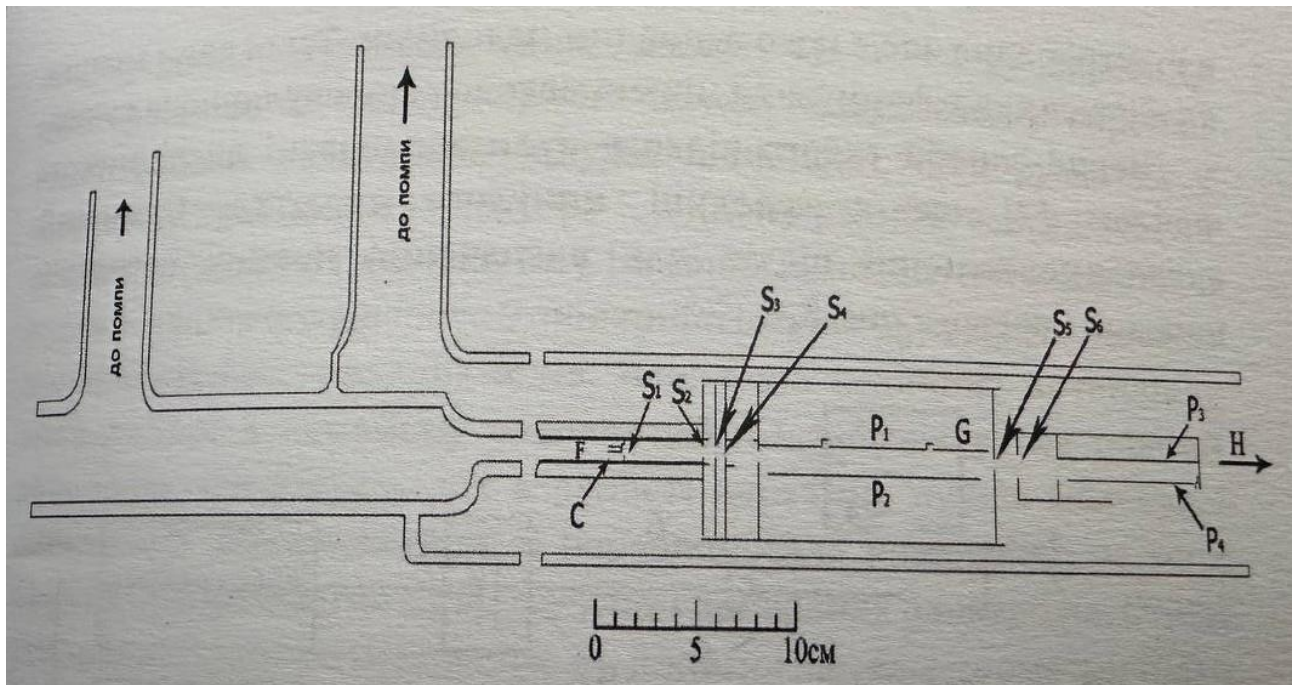


Рис. 2.1 Прилад Тейта і Сміта для вимірювання потенціалів іонізації та повних перерізів іонізації [1]

Утворені в межах активної області газа-мішені позитивні іони збираються на пластину P_1 . Залежність іонного струму колектора від різниці потенціалів між P_1 і P_2 виявляє насичення при декількох вольтах навіть тоді, коли енергія пучка становить приблизно 450 еВ, так що при різниці потенціалів такої величини можуть бути зібрані майже всі іони. Зазвичай напруга на колекторі складала 4 В. Охоронні електроди G , потенціал яких дорівнює потенціалу пластини P_1 , служать для точного визначення ефективної товщини мішені, рівній 4 см. Пластини P_2 і G з'єднанні між собою високоомним резистором, середня точка якого підключена до щілини S_5 , завдяки чому поперечне електричне поле не змінює помітним чином швидкості електронів. За допомогою описаного приладу та його модифікацій Тейт і Сміт визначили потенціали іонізації та перерізи іонізації для багатьох атомів і молекул (He , Ne , ArN_2 , CO , O_2 , NO , H_2 , C_2H_2 , Na , K , Rb , Cs , Kr , Xe). Поряд з цим прилад Тейта і Сміта не можна використати для досліджень іонізації мішеней з високими температурами пароутворення, що і є

його основним недоліком. Цього можна позбутися якщо формувати мішені методом молекулярного пучка.

Перші спроби даного підходу були випробувані дослідником Файтом ще в середині минулого століття. Сучасний експериментальний підхід для визначення повних перерізів іонізації показано на рис. 2.2

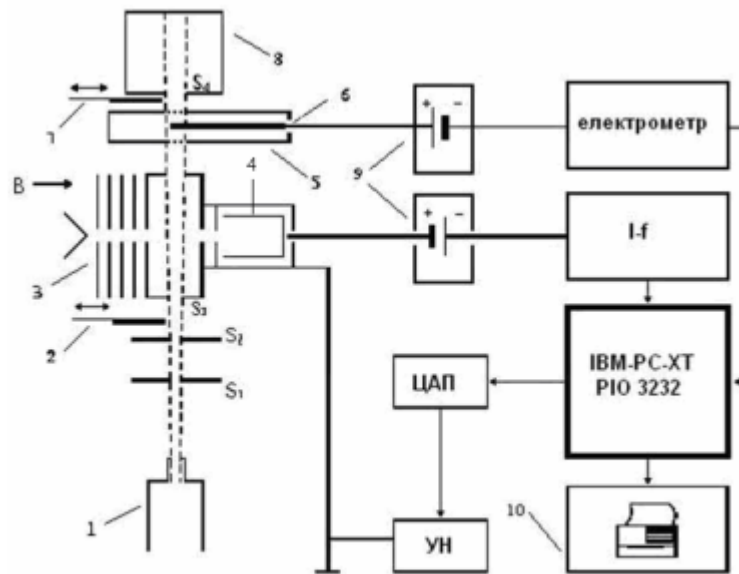


Рис. 2.2. Блок-схема експерименту: 1 – тигель; $S_1 - S_4$ – колімуючі щілини; 2, 7 – засувки молекулярного пучка; 3 – електронна гармата; 4 – колектор електронів; F – циліндр Фарадея; 5 – колектор іонів; 6 – зонд; 8 – колектор молекул; 9 – гальванічні джерела потенціалів; 10 – друкуючий пристрій; I - f - перетворювач “струм-частота”; ЦАП – цифро – аналоговий перетворювач; УН – підсилювач напруги.[16]

Молекулярний пучок генерувався пристроєм, що детально описаний вище. Пучок електронів формувався 5-ти електродною гарматою. У місці перетину електронного та молекулярного пучків відбувалося утворення іонів. Маючи початковий імпульс швидкості, іони рухалися у напрямку прохідного колектора 5, в якому розміщувався осьовий електрод (зонд) 6 (рис 2.2). На зонд подавався

потенціал 25 В від гальванічного джерела 9, полярність якого була протилежною полярності реєстрованих іонів. Необхідна величина потенціалу знаходилася в окремому експерименті і забезпечувала повний збір іонів, що утворилися в області перетину пучків молекул і електронів. Магнітне поле В перешкоджало попаданню на зонд електронів, розсіяних на молекулах і поверхнях електродів. Струм утворених іонів вимірювався за допомогою електрометричного підсилювача, вихідний сигнал якого поступав на вхід інтерфейсної карти РІО 3232. Електрони пучка уловлювалися циліндром Фарадея, на який подавався негативний потенціал від гальванічного джерела 9, відносно охоронного електроду 4. Негативний потенціал запобігав проникненню в область молекулярного пучка вторинних електронів з поверхні циліндра Фарадея. Струм циліндра Фарадея за допомогою пристрою I - f - перетворювався у частотний сигнал, який у свою чергу, поступав на вхід карти РІО 3232. Блок ступінчастої розгортки прискорюючого потенціалу електронного пучка складався із генератора імпульсів, лічильника імпульсів, цифро-аналогового перетворювача типу та вихідного підсилювача напруги. Режим роботи блоку розгортки (діапазон та крок зміни потенціалу, кількість циклів), обробка інформації, яка поступала на вхід карти РІО 3232, визначалися за спеціальною програмою.

Зауважимо, що в присутності поздовжнього магнітного поля електрони пучка будуть рухатися по трохіодних траєкторіях, довжини яких у загальному випадку є більшими від геометричної величини l. Розрахунки показують, що внаслідок цього ефекту в умовах даного експерименту (індукція магнітного поля – $1,2 \cdot 10^{-2}$ Тл,) діаметр діафрагм електронної гармати - 1мм) максимальна довжина шляху окремих електронів при їх енергії 100 еВ збільшується в 1,01 раз, а при енергії 4,5 еВ - в 1,25 раз. Система реєстрації іонів та управління процесом вимірювань складалася з електрометричного підсилювача іонного струму, перетворювача „струм-частота” для пучка електронів, блоків ступінчастої розгортки прискорюючого потенціалу електронного пучка; персонального комп'ютера, забезпеченого інтерфейсною картою паралельного вводу - виводу (РІО 3232); друкуючого пристрою. Вказана система працювала в режимі

вимірювання струмів іонів і електронів при фіксованій енергії електронного пучка (для визначення абсолютного перерізу іонізації) або в режимі вимірювання відношення струму іонів до струму електронів при ступінчастому скануванні енергії пучка електронів (для визначення енергетичної залежності перерізу іонізації). Відносні похибки вимірів становили: 9% - для енергетичних залежностей перерізів іонізації; 21% - для абсолютних величин перерізів іонізації.

Мас-спектрометричний метод. Цей метод використовується у тих випадках, коли необхідно дослідити якісний та кількісний склад позитивно чи негативно заряджених іонів, які утворилися при взаємодії мішеней із електронами. Аналіз іонів за їх відношенням маси до заряду проводиться на стандартних маспектрометрах. Найкраще для цієї мети підходять (рис. 2.3 – 2.6) мас-спектрометри з статичним магнітним полем, квадрупольні та польові мас-спектрометри.

Важливішою характеристикою мас-спектрометра є його роздільна здатність R , яка характеризує його можливість відрізнити між собою дві близькі маси $m + \Delta m$ і m . Відповідно до визначення :

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (2.5)$$

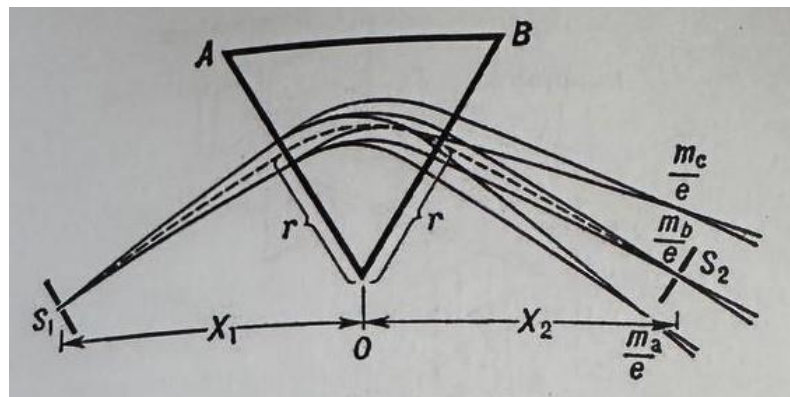


Рис. 2.3. Схема статичного магнітного аналізатора з однорідним магнітним полем; S_1 і S_2 – щілини джерела і приймача іонів; OAB – область однорідного магнітного поля, вектор індукції якого перпендикулярний площині рисунка,

тонкі суцільні лінії – межі пучків іонів з різними m/e ; r – радіус центральної траєкторії іонів.[1]

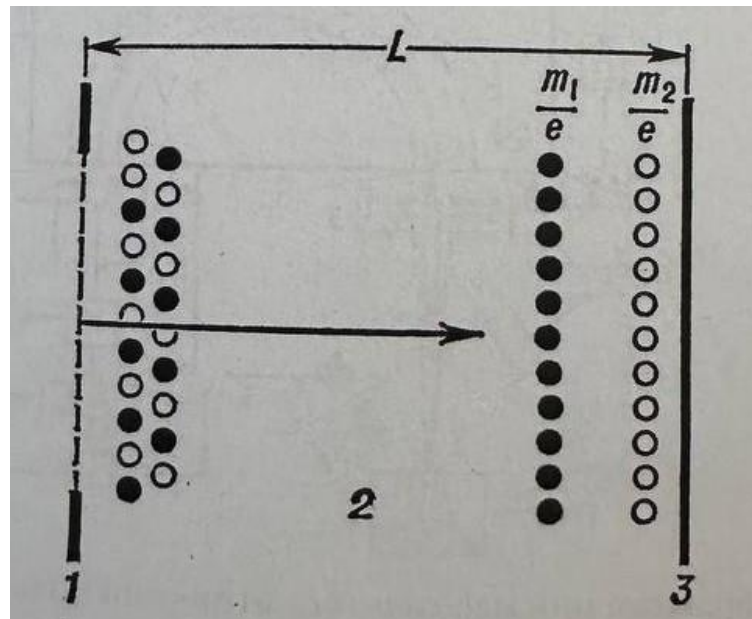


Рис. 2.4. Схема часопролітного мас-аналізатора. Пакет іонів з масами m_1 і m_2 (чорні і білі кружки), «вкинута» в аналізатор через сітку 1, рухається в дрейфовому просторі 2 так, що важкі іони (m_1) відстають від легких (m_2); 3 – колектор іон.[1]

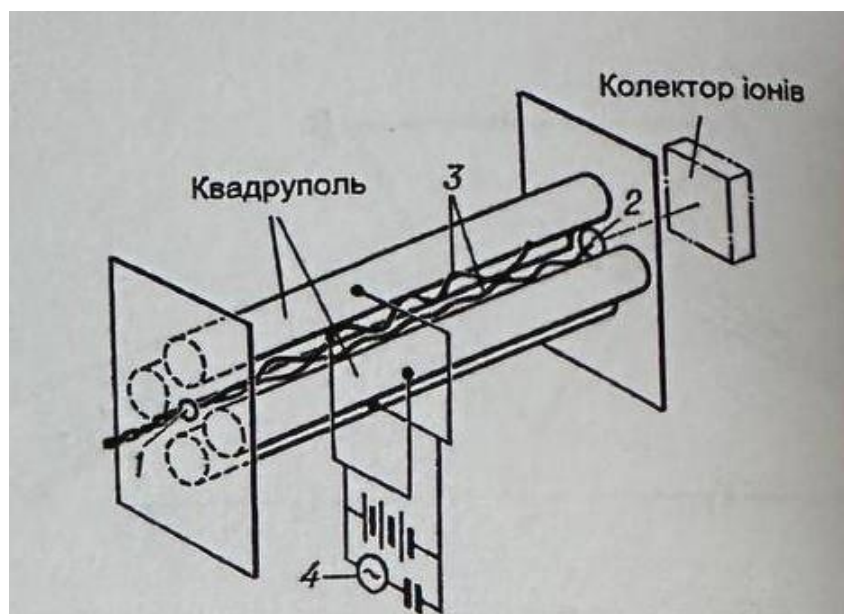


Рис. 2.5. Квадрупольний мас-аналізатор: 1 і 2 – вхідний і вихідний отвори аналізатора; 3 – траєкторії іонів; 4 – генератор високочастотної напруги.[1]

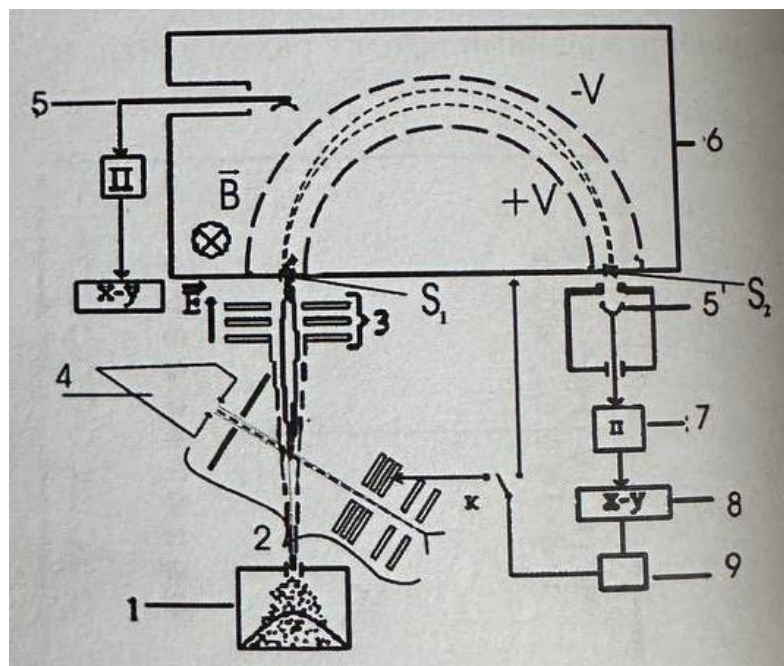


Рис. 2.6. Лабораторний мас-спектрометричний макет з статичним магнітним полем: 1 – ефузійне джерело молекул; 2 – п’ятиелектродна електронна гармата; 3 – іон-оптична лінза; 4 – циліндр Фарадея; 5, 5’ – іонні зонди; 6 – мас-спектрометрична камера; 7 – підсилювач струму; 8 – двокоординатний самописець; 9 – джерело розгортки напруги; К – ключ; +V, -V потенціали на обкладинках конденсатора; S₁- вхідна щілина; S₂ – вихідна щілина.[1]

2.2 Експериментальна установка

Експериментальні дослідження були виконані авторами в умовах пучків електронів та молекул, що перетинаються. Техніка та методика експерименту описана розділом вище.

Пучок досліджуваних молекул отримується за допомогою термічного ефузійного джерела багатоканального типу та системи колімуючих щілин. Температура ефузійного джерела з препаратом гуаніну в процесі вимірювань не перевищувала 410 К, яка є нижчою за температуру фрагментації цих молекул. В

експериментах автори [2] використовували препарати біомолекул фірми Sigma-Aldrich (чистота 99%).

Джерелом електронів була п'ятиелектродна електронна гармата із катодом, виготовленим із торованого вольфраму. Електрони пучка, що пройшли область зіткнень, уловлювалися циліндром Фарадея, який знаходився під негативним потенціалом. Виміри проводилися при силі струму пучка електронів $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ А і енергетичній неоднорідності електронів на піввисоті їх енергетичного розподілу $\Delta E_{1/2} \sim 0,3$ еВ. Електронна гармата розміщувалася у поздовжньому магнітному полі індукцією $B = 1,2 \cdot 10^{-2}$ Тл. Калібрування енергетичної шкали електронів здійснювалося за резонансним піком утворення іонів SF^{-6} , енергетичне положення якого визначало нуль шкали.

Для повного збору іонів, що утворилися в області перетину електронного та молекулярного пучків, на шляху молекулярного пучка розміщувався прохідний колектор, всередині якого знаходився осьовий електрод (зонд). Повнота збору іонів забезпечувалася потенціалом зонда, рівним 25 В. Магнітне поле унеможливило попаданню на зонд пружно та непружно розсіяних на молекулах електронів і вторинних електронів з електродів електронної гармати.

Для мас-спектрометричного аналізу утворених іонів був використаний масспектрометр МІ 1201. Експериментальні вимірювання здійснювалися в два етапи: на першому етапі записувалися мас-спектри молекул при енергії електронів 95 еВ і проводилася ідентифікація ліній масспектрів; на другому етапі визначалися абсолютна величина повного перерізу іонізації і його енергетична залежність. Абсолютні величини парціальних перерізів іонізації визначалися шляхом їх нормування на абсолютну величину повного перерізу іонізації.

Наведені в роботі дані про перерізи утворення іонів отримані шляхом усереднення результатів п'яти вимірювань. Відносні похибки вимірювань: 12 % – для енергетичних залежностей перерізів іонізації, 21 % – для абсолютних величин.

Розділ 3 Результати досліджень явищ іонізації складних молекул

Результати досліджень явищ іонізації складних молекул на прикладі гуаніну

Результати проведених досліджень явища електронної іонізації складних молекул при їхній взаємодії з електронами низьких енергій, для його поглибленого вивчення у середній школі, розглянемо нижче на прикладі молекули гуаніну, яка входить до складу ДНК.

Мас-спектр при енергії бомбардуючих електронів 95 еВ приведений на рис. 3.1, де по осі абсцис показано відношення m/z в системі атомних одиниць, а по осі ординат – струм утворених іонів у довільних одиницях. У загальних рисах отриманий авторами [2] мас-спектр гуаніну подібний до мас-спектрів, приведених у роботах [9,17,18,19].

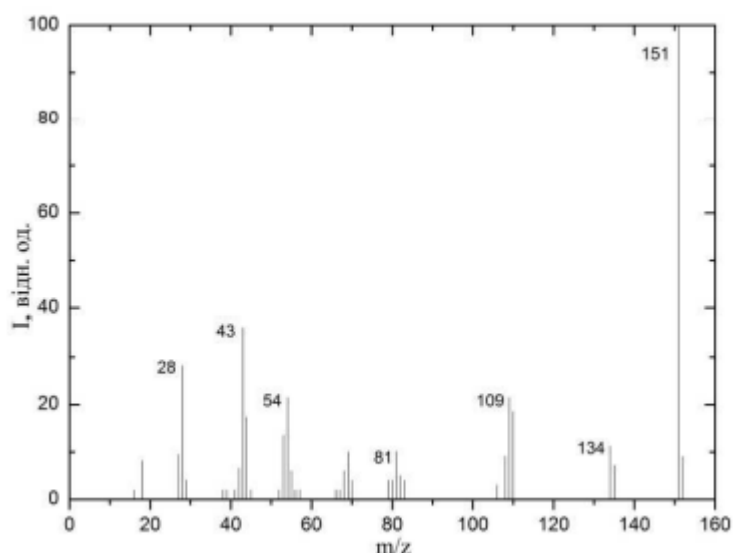


Рис. 3.1 Мас-спектр гуаніну для енергії електронів 95 еВ.[2]

Ідентифікація ліній у мас-спектрах проводилася шляхом встановлення їх відповідності масам можливих фрагментів і приведена у таблиці 3.1. на прикладі молекули гуаніну.

Загальною ознакою приведеного мас-спектру є:

- 1) Присутність найбільш інтенсивної лінії, яка відповідає однозарядному молекулярному іону (лінія $m/z = 151$);
- 2) Наявність великої кількості ліній різної інтенсивності, які відносяться до новоутворених іонних фрагментів;
- 3) Відсутність ліній двозарядних молекулярних іонів, а також відсутність іонів димерних, тримерних молекулярних сполук.

Таблиця 3.1

Абсолютні величини перерізів утворення позитивних іонів молекул гуаніну та їх фрагментів при енергії електронів 95 еВ.[2]

m/z , а.о.м.	Іони	σ , 10^{-15} см ²
27	CHN ⁺	0.07
28	CO ⁺ , CH ₂ N	0.24
42	CNO ⁺	0.05
43	CH ₃ N ₂ ⁺ , CHNO ⁺	0.31
44	CH ₄ N ₂ ⁺ , CH ₂ NO ⁺	0.14
53	C ₂ H ₃ N ₂ ⁺	0.11
54	C ₂ H ₂ N ₂ ⁺	0.18
55	C ₂ H ₃ NO ⁺	0.04
68	C ₂ H ₂ N ₃ ⁺	0.04
69	C ₂ H ₃ N ₃ ⁺	0.08
81	C ₃ H ₃ N ₃ ⁺	0.8
82	C ₃ H ₃ N ₂ O ⁺	0.04
108	C ₄ H ₂ N ₃ O ⁺	0.7
109	C ₄ H ₃ N ₃ O ⁺	0.18
110	C ₄ H ₄ N ₃ O ⁺	0.15
134	C ₅ H ₄ N ₅ ⁺	0.09
135	C ₅ H ₅ N ₅ ⁺	0.05
151	C ₅ H ₅ N ₅ O ⁺	0.88
152	C ₅ H ₅ N ₅ O ⁺	0.07

Для визначення ефективних перерізів утворення ефективних перерізів утворення іонних фрагментів авторами [2] виміряно абсолютну величину повного ефективного перерізу іонізації молекул гуаніну. Результати даних вимірів показані на рис. 3.2, де наведена абсолютна величина перерізу іонізації та її енергетична залежність (функція іонізації) для молекул гуаніну в інтервалі енергій бомбардуючих електронів від порогу до 200 еВ. Як видно з рис. 3.2, функція іонізації зазначених молекул після припорогового зростання є досить пологою зі слабо вираженими особливостями і з широким максимумом в діапазоні від 85 до 95 еВ. Зокрема: максимальне значення повного перерізу іонізації досягається при енергії 88 еВ і рівне $(3,2 \pm 0,15) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. Енергетичний поріг утворення позитивних молекулярних іонів становить $(8,3 \pm 0,2) \text{ еВ}$, що в межах похибок експерименту узгоджується (див. табл. 3.2.) з даними інших робіт [9,11,12].

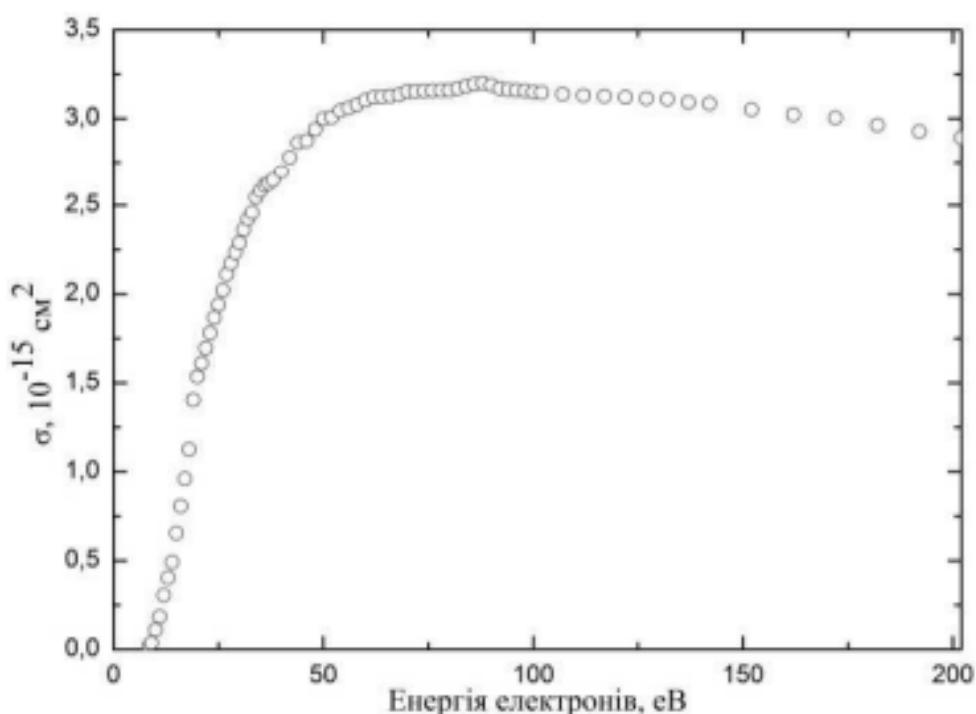


Рис. 3.2. Залежність абсолютної величини перерізу утворення позитивних іонів гуаніну від енергії електронів.[2]

Потенціал іонізації гуаніну[2]

Потенціал іонізації, В	Метод	Література
$8,3 \pm 0,2$	Електронний удар	Наші дані
$8,1 \pm 0,2$	Електронний удар	[9]
$8,0 \pm 0,2$	Електронний удар	[11]
$8,24 \pm 0,03$	Фотоіонізація	[12]

Можна зазначити, що абсолютні значення перерізів іонізації для молекул гуаніну та аденіну є досить близькими за величиною (див. рис 3.2. та рис. 3.3.)

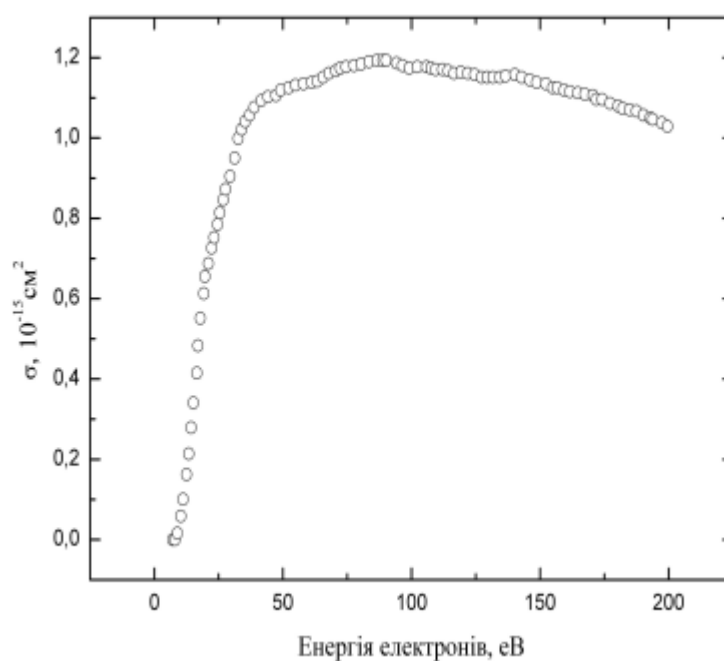


Рис. 3.3. Залежність абсолютної величини перерізу утворення позитивних іонів аденіну від енергії електронів [16]

Переріз утворення позитивних іонів, визначений в роботі, має зміст повного перерізу, що включає в себе перерізи утворення іонів як вихідних молекул (перерізи молекулярних іонів), так і їх фрагментів (так звані парціальні перерізи).

Завдяки отриманим даним про повний переріз іонізації молекул гуаніну та їх мас-спектр визначено парціальні перерізи утворення іонів найбільш ймовірних фрагментів цих молекул при енергії бомбардуючих електронів 95 eV (див. табл. 3.1, де m/z - маса молекулярного фрагменту в атомних одиницях маси; σ – величини перерізів утворення іонних фрагментів молекул). Абсолютні величини парціальних перерізів іонізації визначено шляхом їх нормування на абсолютну величину повного перерізу іонізації. Сумарний струм утворених іонів рівний

$$i_{\Sigma} = i_1 + i_2 + \dots + i_n \quad (3.1)$$

де i_{Σ} - сумарний іонний струм, i_n - струм іонів певного фрагменту.

З іншого боку:

$$i_{\Sigma} = i_{\sigma} n \sigma_{\Sigma} l \quad (3.2)$$

$$i_n = i_{\sigma} n \sigma_n l \quad (3.3)$$

де i_{σ} – струм бомбардуючих електронів, n – концентрація молекул в області перетину електронного та молекулярного пучків, l – шлях електронів у молекулярному пучку, σ_{Σ} і σ_n – відповідно повний і парціальний перерізи іонізації.

Таким чином, із вищенаведеного слідує:

$$\sigma_n = \sigma_{\Sigma} i_n / i_{\Sigma} \quad (3.4)$$

Врахувавши, що іонний струм пропорційний площі мас-спектрометричного піку у мас-спектрі, для шуканого парціального перерізу отримаємо:

$$\sigma_n = \sigma_{\Sigma} S_n / \sum S_i \quad (3.5)$$

де S_n – площа n -го піка у мас-спектрі, $\sum s_i$ – сумарна площа усіх піків у мас-спектрі.

Проаналізувавши таблицю 3.1 та мас-спектр бачимо, що утворення молекулярних іонів гуаніну, як і для цитозину, тиміну, урацилу[20-22] є переважаючим процесом (перерізи за порядком величини 10^{-15} см²), що свідчить про достатню стійкість досліджуваних основ нуклеїнових кислот до електронного удару. Це дуже значимий факт для таких складних молекул, як гуанін, коли найбільший парціальний переріз іонізації характеризує утворення молекулярного іону. Багато складних молекул не мають стійких молекулярних іонів. Іонні фрагменти, для яких характерні найбільші перерізи утворення. Зокрема, це фрагменти: CHNO^+ , CO^+ , CH_4N_2^+ , CH_2NO^+ , $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2^+$, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_4^+$, $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{O}^+$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_3\text{O}^+$. Інші іонні фрагменти молекул характеризуються значно меншими перерізами утворення $\sim (10^{-17} - 10^{-18})$ см².

Взаємодія молекул гуаніну з електронами достатньої енергії є імовірнісним процесом, що привело до утворення позитивно заряджених молекулярних іонів. При цьому слід зазначити, що утворені молекулярні іони знаходяться в різних збуджених електронно-коливних станах. Дисипація енергії цих станів головним чином проходить двома шляхами: радіаційним, із зміною електронної конфігурації; або безрадіаційним – за рахунок перетину потенціальних поверхонь. Отже, збуджені молекулярні іони переходять в основний стан з надлишком коливальної енергії. В той же час при перетині потенціальних поверхонь перехід іону в основний стан не є єдино можливим. Коли енергія збудженого стану іона є достатньою для його розпаду, то відбувається його фрагментація із цього стану.

Для фрагментації молекулярного іону гуаніну необхідним є одночасний розрив принаймні двох зв'язків. Одночасний розрив трьох зв'язків представляється менш ймовірним. Найбільш ймовірні розриви будуть в тих місцях, де суми двох зв'язків будуть найбільшими. Довжини зв'язків розраховуються за допомогою напівемпіричного методу AM1 в режимі

оптимізації всіх структурних параметрів з нормою градієнта $<0,01$. Для молекулярного іону гуаніну виділяємо такі пари зв'язків (див. рис. 3.4.)

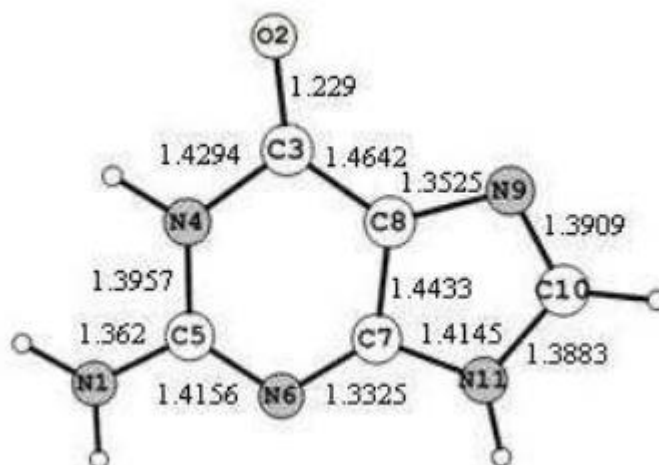


Рис. 3.4. Розподіл довжин зв'язків для іона молекули гуаніну.

- 1) C3 – C8, N4 – C3;
- 2) C3 – C8, N6 – C5;
- 3) C3 – C8, C5 – N4;
- 4) N4 – C3, N6 – C5;
- 5) C5 – N4, N6 – C5;
- 6) N9 – C10, N11 – C7.

Ймовірність розриву цих пар зв'язків слід вважати незалежним, а новоутворені фрагменти будуть джерелом подальшого розпаду. Таким чином, існують незалежні паралельно-послідовні схеми фрагментації.

Розриви зв'язків C3 – C8, N4 – C3. Молекулярний іон $C_5H_5N_5O^+$ втрачає нейтральний фрагмент $C_4H_5N_5$ і продукує заряджений CO^+ ($m/z=28$). Лінія з $m/z=28$ є третьою за інтенсивністю у спектрі гуаніну. Деякий внесок у інтенсивність цієї лінії вносить і заряджений фрагмент CH_2N^+ , що утворився при розриві зв'язків N9 – C10, N11 – C7 та C5 – N4, N6 – C5, даний внесок не значний, про що свідчать довжини їх зв'язків. Тоді як, фрагменти CH_2N^+ , втрачають атом водню, формують CHN^+ ($m/z=27$). Ідентифікація лінії $m/z=28$

з фрагментом CO^+ має своє непряме експериментальне підтвердження. Виявлено, що декілька інтенсивних ліній у спектрі чудово ідентифікуються з молекулярними смугами іона CO^+ .

Розриви зв'язків C3 – C8, C5 – N4. Молекулярний іон $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}^+$ втрачає нейтральний фрагмент $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4$ і продукує заряджений фрагмент CHNO^+ ($m/z=43$). Лінія з $m/z=43$ є другою за інтенсивністю у спектрі гуаніну. Розрив зв'язків N4 – C3, N6 – C5 також може формувати заряджений фрагмент CH_3N_2^+ з $m/z=43$. Ймовірність розриву пар зв'язків C3 – C8, C5 – N4 та N4 – C3, N6 – C5, згідно розрахунків, є рівновеликими. У свою чергу, фрагмент CH_3N_2^+ з $m/z=43$, втрачаючи водень, продукує CH_2N_2 ($m/z=42$).

Розриви зв'язків C7 – N6, C5 – N4. Молекулярний іон $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}^+$ втрачає нейтральний фрагмент CH_2N_2 і продукує заряджений фрагмент $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{O}^+$ з $m/z=109$, який, в свою чергу, при втраті водню, формує фрагмент $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{O}^+$ з $m/z=108$. При послідовній втраті CHN фрагмент $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{O}^+$ продукує іони з $m/z=82,55$. Припустимо, що при утворенні фрагментів $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{O}^+$, CH_3N_2^+ з $m/z=43$ виникає помітна ймовірність захоплення ними атома водню, внаслідок чого синтезуються фрагменти $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_3\text{O}^+$ з $m/z=110$ та CH_4N_2^+ з $m/z=44$.

Для появи іонів з $m/z=54, 53$ слід допустити розриви трьох зв'язків C3 – C8; C7 – C8; N11 – C7. Молекулярний іон $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}^+$ втрачає нейтральний фрагмент $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}$ і продукує заряджений фрагмент C_2HN_2^+ . Іони при $m/z=135$ і $m/z=134$ утворюються із молекулярного іону гуаніну при втраті ним, відповідно, нейтральних фрагментів NH_2 і NH_3 .

Приведена фрагментаційна схема уявляється найбільш вірогідною, однак не виключає перебіг фрагментації також і за іншими шляхами

У ході проведених досліджень явищ іонізації складних органічних молекул, зокрема гуаніну, який входить до складу ДНК, під дією електронного бомбардування, отримано ряд важливих результатів, які дозволяють краще зрозуміти механізми взаємодії низькоенергетичних електронів з біомолекулами для його поглибленого вивчення в середній школі

Висновки

У процесі виконання дипломної роботи було розглянуто та проаналізовано проблему вивчення явища іонізації в курсі фізики закладів загальної середньої освіти. Показано, що іонізація є фундаментальним фізичним процесом, який лежить в основі сучасних уявлень про будову речовини, взаємодію випромінювання з матеріальними об'єктами та має важливе міждисциплінарне значення для фізики, хімії та біології.

На основі аналізу наукових джерел і результатів власних досліджень встановлено, що явище електронної іонізації складних молекул може бути ефективно використане як приклад для поглибленого вивчення фізичних процесів на факультативних заняттях і в роботі фізичних гуртків. Використання таких прикладів сприяє розширенню світогляду учнів, формуванню уявлень про сучасні методи наукових досліджень та підвищенню мотивації до вивчення фізики.

У роботі досліджено процеси електронної іонізації біомолекули гуаніну, зокрема утворення позитивних іонів та їх фрагментацію під дією електронного удару. Виміряно мас-спектри іонних фрагментів, визначено повний і парціальні перерізи іонізації, а також досліджено енергетичну залежність повного перерізу іонізації в інтервалі енергій від порогу до 200 еВ. Отримано, що абсолютне значення повного перерізу утворення позитивних іонів гуаніну становить $(3,2 \pm 0,15) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ при енергії електронів 95 еВ.

Показано, що результати дослідження можуть бути адаптовані до рівня сприйняття учнів середньої школи шляхом використання спрощених фізичних моделей, наочних схем, графіків та міжпредметних зв'язків. Особливу педагогічну цінність має можливість пояснення на прикладі іонізації гуаніну таких понять, як енергія іонізації, електронний удар, іонні фрагменти, переріз взаємодії та роль іонізуючого випромінювання в природних і біологічних процесах.

Таким чином, результати дипломної роботи підтверджують доцільність включення елементів сучасної молекулярної та радіаційної фізики до змісту

факультативних курсів і гурткової роботи з фізики в закладах загальної середньої освіти. Це сприяє підвищенню наукового рівня навчання, розвитку дослідницьких компетентностей учнів та формуванню цілісного наукового світогляду.

Список використаної літератури

1. Шафраньош М.І. Електронні зіткнення : підручник / Шафраньош І.І., Шафраньош М.І. – Ужгород: Гражда, 2016. – 256с.
2. М.І. Шафраньош, А.В. Жиган, Ю.Ю. Свида, М.І. Суховія, В.С. Сільваші, І.І. Шафраньош, Б.П. Мінаєв, Г.В. Баришніков, В.А. Мінаєва. Іонізація молекул гуаніну в зіткненнях з електронами. // Науковий вісник УжНУ. Серія Фізика. вип. 36. – 2014. – С.137-143.
3. Тіффані М. Яррелл Бенджамін С. Оуен Джеймс С. Рідеман Бун М. Прінтіце Кріс Дж. Пулліам Джоан Макс Хількка І. Лазерна індукована акустична десорбція / електронна іонізація амінокислот та малих пептидів.
4. S. Denifl, I. Mähr, F. Ferreira da Silva, F. Zappa, T.D. Märk, P. Scheier
Eur. Phys. J. D, 51 (2009), pp. 73-79
5. В.В. Афросимов, А.А. Басалаев, Ю.Г. Морозов, М.Н. Панов, О.В. Смирнов, Э.А. Тропп. Захват электрона ионами у молекул метионина и норлейцина // Журнал технической физики. 2013. Т. 83. № 9.
6. NIST Mass Spectral Search Program. // <http://chemdata.nist.gov>.
7. Акоюян М.Е., Логинов Ю.В. // Химия высоких энергий. 1967. Т. 1. № 2. С. 97–102.
8. В.В. Афросимов, А.А. Басалаев, В.В. Кузьмичев, М.Н. Панов, О.В. Смирнов. Элементарные процессы при столкновениях ионов с молекулами триптофана // Журнал технической физики. 2016. Т. 86. № 3.
9. Zavilopulo A.N., Shpenik O.B., Agafonova A.S. Electron impact ionization of gasphase guanine near the threshold // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 2009. – 42. – 025101 (6pp).
10. Á. Miranda daSilva^a A.Mocellin^a H.Farrokhpour^b M.S.P.Mundim^a A. Naves deBrito. Photo induced dissociation of amino acids free from thermal degradation effects: A case study applied to DL-Valine // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena .V.-189. 2013. P. 56-60

11. Verkin B.I., Sukodub L.F., Ianson I.K. Ionization potentials of nucleic acid nitrogenous bases. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1976, 228(6): 1452-5.
12. Hush N.S., Cheung A.S. Ionization potentials and donor properties of nucleic acid bases and related compounds // Chem. Phys. Lett. – 1975. – Vol. 34, Iss. 1, P 11- 13.
13. В.С. Вукстич, Л.Г. Романова, И.Г. Мегела, А.В. Папп, А.В. Снегурский. Фрагментация молекулы валина электронным ударом // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. № 9.
14. Shafranyosh I.I. Absolute cross sections of positive and negative ion production in electron collision with cytosine molecules / I.I. Shafranyosh, M.I. Sukhoviya, M.I. Shafranyosh // J. Phys. B. – 2006. - V.39. - P. 4155- 4162.
15. Шафраньош І.І. Про утворення позитивних і негативних іонів молекул аденіну, викликане повільними електронами // Науковий вісник Ужгородського університету. – 2009. – № 25ю. – С.195 – 201
16. Шваб Р.Л., Шафраньош М.І., Стецович В.В., Суховія М.І., Шафраньош І.І. Про утворення позитивних і негативних іонів молекул аденіну, викликане повільними електронами // Науковий Вісник Ужгородського університету, Серія Фізика. – 2009. – Вип. 25. – С. 195–201.
17. Rice J. M., Dudek G. O. Mass spectra of nucleic acid derivatives. II. Guanine, adenine, and related compounds // J. Am. Chem. Soc., 1967. - 89 (11), P. 2719 – 2725.
18. NIST Standard Reference Database. Webpage (<http://webbook.nist.gov/chemistry>). National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Spectral Database for Organic Compounds(SDBS). Webpage (http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgibin/direct_frame_top.cgi).
19. Plekan O., Feyer V., Richter R., Coreno M., de Simone M., Prince K.C. Photofragmentation of guanine, cytosine, leucine and methionine // Chem. Phys. – 2007. – 334. – P. 53-63.
20. Shafranyosh I.I., Sukhoviya M.I., Shafranyosh M.I. Absolute cross sections of positive and negative ion production in electron collision with cytosine molecules// J. Phys. B. – 2006. - v.39. - P. 4155- 4162.

21. Шафраньош И.И., Суховия М.И., Шафраньош М.И., Шимон Л.Л. Процессы образования положительных и отрицательных ионов молекул тимина, инициируемые медленными электронами // ЖТФ. – 2008. – Т.78, вып.12. – С. 7-11.
22. Shafranyosh I.I., Sukhoviya M.I. Inelastic collisions of the uracil molecules with electrons // J. Chem. Phys. 2012. – V. 137(18). – P. 184303-184309.