

УДК 539.19+539.2

РЕЗОНАНСНАЯ ФРАГМЕНТАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ

В.В. Комаров, А.М. Попова, И.О. Стурейко, Х. Юнгклас*)

(НИИЯФ)

E-mail: stureiko@mail.ru

Проводится экспериментальное и теоретическое исследование фрагментации молекул пептидов, скользящих вдоль органической поверхности при скоростях ниже скорости Бора. Детально рассмотрен процесс фрагментации молекул пептидов Arg и Arg-Arg, скользящих со скоростями соответственно $1.95 \cdot 10^6$ и $1.44 \cdot 10^6$ см/с вдоль поверхности перфлюорина. Расчеты проведены в рамках модели резонансной фрагментации, предложенной авторами ранее. Полученные теоретические результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

В настоящей работе проведено экспериментальное и теоретическое исследование диссоциации полиатомных органических молекул, скользящих вдоль органических пленок со скоростями ниже скорости Бора ($5 \cdot 10^8$ см/с). Целью этого исследования является проверка предсказаний, сделанных на основе предложенной нами в работе [1] модели резонансной фрагментации молекул, содержащих подструктуры в виде цепей периодически упорядоченных одинаковых валентных связей-диполей.

В основе указанной модели лежат следующие предположения.

В линейных подструктурах возбуждаются коллективные колебательные состояния — эксимолы, которые распространяются по цепи за счет диполь-дипольного взаимодействия между соседними валентными связями. Эксимолы являются состояниями с энергией, равной нижней границе в полосе коллективных колебательных возбуждений системы одинаковых диполей. Возбуждаются эти состояния ИК-излучением, и их энергия меньше энергии первого возбужденного колебательного состояния изолированной связи [2]. В этих цепях можно выделить атомы, составляющие скелет цепи и боковые валентные группы. Примером рассматриваемых линейных подструктур в органических молекулах могут быть гидрокарбоновые $(\text{CH}_2)_n$ и перфлюорининовые $(\text{CF}_2)_n$ цепи. Время жизни эксимолей в таких цепях оказывается больше, чем время жизни первого возбужденного состояния изолированного диполя, входящего в цепь.

При скольжении молекул на атомных расстояниях вдоль органической поверхности со скоростями ниже скорости Бора возникают периодические электрические поля, создаваемые атомами поверхности. Если в спектре создаваемых полей содержится частота, равная частоте эксимоля ω_{ex} , то при скольжении в цепях органических молекул возбуждаются эксимолы [1].

За время скольжения вдоль поверхности (t_{gr}) в молекулярной подструктуре, содержащей M_r связей, может быть возбуждено несколько независимых эксимолей, суммарная энергия которых, сосредоточенная в подструктуре, определяет локальный нагрев молекулы. Если время скольжения молекулы вдоль поверхности оказывается большим, чем время передачи возбуждения из конкретного диполя в цепь к соседнему (t_{tr}), то каждый диполь цепи может возбудиться N раз, $N = t_{\text{gr}}/t_{\text{tr}}$. Поэтому в аккумуляции внутренней энергии принимает участие не M_r диполей, а эффективное число диполей цепи, которое часто значительно отличается от их реального числа и может быть выражено в виде $M = M_r N$. Поскольку N есть функция скорости, то и величина M также оказывается функцией скорости.

В рамках предложенной модели было получено аналитическое выражение для вероятности возбуждения K эксимолей в цепи, состоящей из M одинаковых диполей:

$$P_M^K = \frac{1}{\sqrt{2\pi M P_{01}(1 - P_{01})}} \exp \left\{ -\frac{(K - M P_{01})^2}{2 M P_{01}(1 - P_{01})} \right\}, \quad (1)$$

где P_{01} есть вероятность возбуждения одного эксимоля в линейной подструктуре. Аналитическое выражение для функции P_{01} имеет вид [2]

$$P_{01}(v) = \frac{B \omega_{\text{ex}}}{v \sqrt{\nu_s^2 + \omega_{\text{ex}}^2}} \times \left[\exp \left(-\frac{a_0}{v} \sqrt{\nu_s^2 + \omega_{\text{ex}}^2} \right) \left(\frac{\omega_{\text{ex}}}{\sqrt{\nu_s^2 + \omega_{\text{ex}}^2}} - 1 \right) \right]^2, \quad (2)$$

$$\text{где } B = \frac{(2\pi)^2}{3\hbar} \frac{M_{01}^2 D_0^2 Z^2 e^2}{r_0^2 \epsilon^3 \epsilon_0^1 b}.$$

Здесь ω_{ex} — частота эксимоля, Z — усредненный заряд атомов плоскости, $a_{\text{eff}} = \frac{0.44}{\sqrt{Z}} \cdot 10^{-8}$ — эффективный радиус взаимодействия, $\nu_s = \frac{v}{a_{\text{eff}}}$ — частота возбуждающего поля, v — относительная скорость

*) Philipps-Universitat, Marburg/Lahn.

скольжения молекулы, D_0 — дипольный момент возбуждаемой валентной связи, e — заряд электрона, r_0 — средняя длина диполя, ε^{01} — энергия эксимоля, b определяется соотношением $v_z = bv$, где v_z — средняя величина перпендикулярной к поверхности составляющей скорости, c — скорость света, M_{01} — матричный элемент дипольного перехода валентной связи из основного колебательного состояния в первое возбужденное.

График зависимости функции вероятности возбуждения эксимоля гидрокарбонных подструктур полиатомных молекул P_{01} от скорости v скольжения молекулы вдоль поверхности, представляющей собой пленку из перфлюорина или минерального масла (рис. 1), показывает, что функция P_{01} имеет резонансный характер. Максимальное значение функции P_{01} достигается, когда значение параллельной компоненты скорости равно $v = a_{\text{eff}} \cdot \omega_{\text{ex}}$.

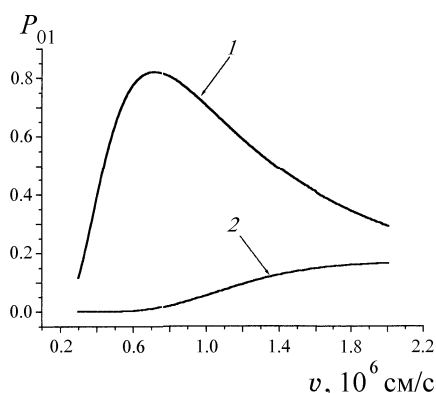


Рис. 1. Вероятность возбуждения одного эксимоля в гидрокарбонной подструктуре как функция скорости скольжения молекулы вдоль поверхности перфлюорина (кривая 1) и вдоль поверхности пленки минерального масла (кривая 2). Вероятность рассчитана на основе формулы (2)

Важным результатом проведенного анализа является установленная зависимость вероятности возбуждения эксимолей от величины заряда атомов поверхности. В линейной подструктуре молекулы за время ее скольжения может быть возбуждено несколько независимых эксимолей.

Энергия $E(K) = KE_{\text{ex}}$, где K — число накопленных эксимолей, может быть передана в валентную связь-ловушку, представляющую собой одну из боковых или концевых валентных групп цепи, связанную со скелетным атомом. Если энергия диссоциации связи-ловушки, приводящая к образованию фрагментов, оказывается меньше, чем энергия $E(K)$, то происходит разрыв этой связи с отделением фрагмента B . Вероятность отделения фрагмента B имеет вид

$$P_f(B) = P_M^{K(B)} P_{\text{tr}} P_d(B),$$

где $K(B)$ — число эксимолей, суммарная энергия которых необходима для диссоциации фрагмента, функция $P_d(B)$ — вероятность распада связи-ловушки с образованием фрагмента B , P_{tr} —

вероятность безызлучательной передачи энергии эксимоля от скелетной цепи в связь-ловушку.

В выражении (1) только функция $P_M^{K(B)}$ имеет зависимость от скорости. Нетрудно видеть, что максимум вероятности $P_M^{K(B)}$ достигается при выполнении условия

$$K = MP_{01}(v). \quad (3)$$

Это соотношение можно рассматривать как уравнение для функции K — числа накопленных эксимолей в молекулах, содержащих определенное число диполей в цепи (M_r) и скользящих с заданной скоростью v вдоль поверхности.

Рассчитанные зависимости значений K для разного числа диполей в гидрокарбонных подструктурах молекул, скользящих вдоль двух типов поверхностей, перфлюориновой и гидрокарбонной, представлены на рис. 2. Для каждой из рассматриваемых типов поверхности существует максимум внутренней энергии, накопленной в цепи за счет возбуждения эксимолей. Полученное распределение $K(v)$ имеет резонансный характер.

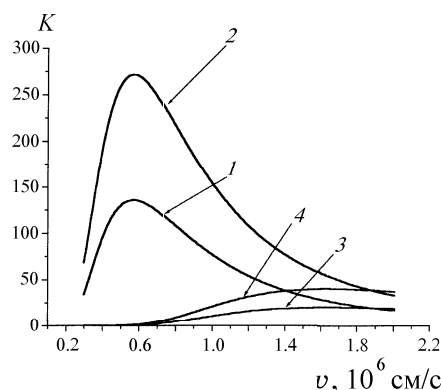


Рис. 2. Вероятность накопления максимального числа эксимолей в гидрокарбонных подструктурах как функция скорости скольжения молекулы вдоль поверхности органических пленок. Расчеты проведены по формуле (3) для поверхности перфлюорина с $M_r = 7$ (кривая 1) и $M_r = 14$ (2) и поверхности минерального масла с $M_r = 7$ (кривая 3) и $M_r = 14$ (4)

Ряд расчетов, сделанных согласно предложенной в работе [1] теории резонансной диссоциации полиатомных молекул, был проверен в серии проведенных нами экспериментов.

В частности, установлена зависимость числа возбужденных эксимолей от скорости скольжения молекул вдоль поверхности. Для этого был проведен эксперимент по измерению спектра фрагментов диссоциации молекул пептидов аргенина (Arg) и аргенина-2 (Arg-Arg) [2], структурные формулы которых приведены на рис. 3. Обе эти молекулы содержат гидрокарбонные подструктуры $[(\text{CH}_2)_3 \text{NH}]$: молекула Arg одну (соответственно $M_r = 7$), а молекула Arg-Arg — две такие подструктуры. В каждой из этих подструктур независимо могут аккумулироваться эксимолы с энергией $E_{\text{ex}} = 0.07$ эВ.

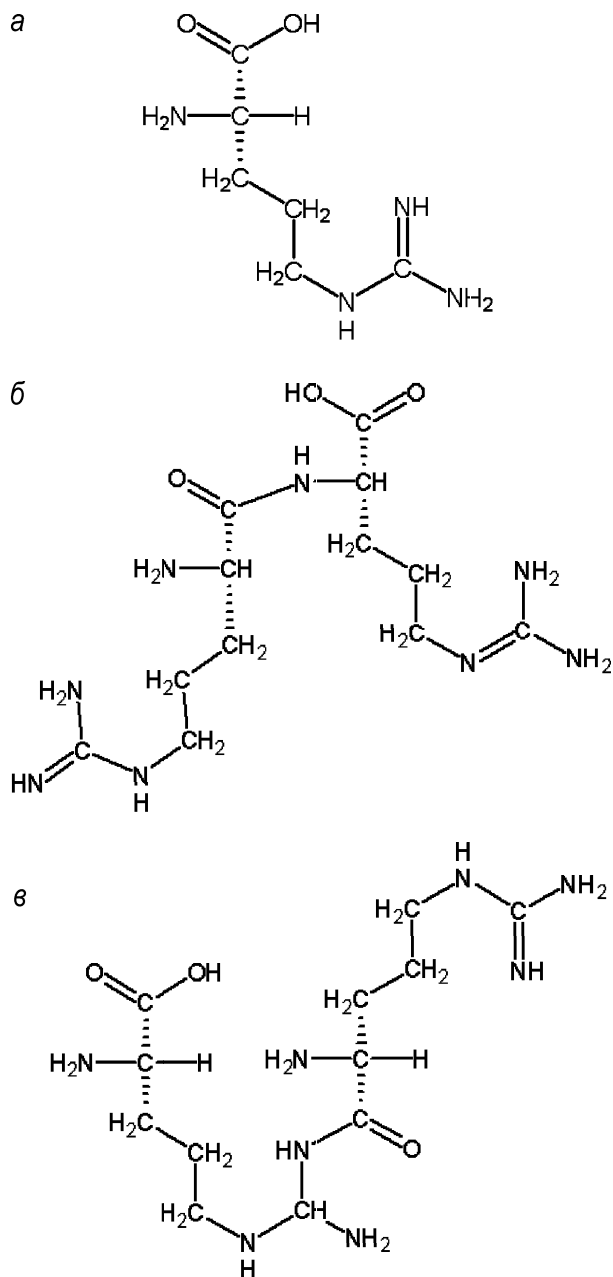


Рис. 3. Структурные формулы молекул Arg (a) и Arg-Arg (две модификации — б и в)

В качестве связей-ловушек в молекулах Arg и Arg-Arg могут выступать валентные связи, приведенные в табл. 1.

В проведенном эксперименте были осуществлены условия, при которых молекулы пептидов

Т а б л и ц а 1

Вид связи	Энергия диссоциации, эВ	Фрагмент	m/z
C-NH ₂ ⁺	0.3±0.1	NH ₂ ⁺	16
N-C(NH ₂ ⁺)(NH ₂)	2.1	C(NH ₂ ⁺)(NH ₂)	44
N-C(NH ₂ ⁺)(NH ₂)	2.1	N-C(NH)(NH ₂)+H	43+1
CNH ₂ -NH ₃	2.1	CNH ₂	28
C-NH[C(NH ₂ ⁺)(NH ₂)]	2.6	NH[C(NH ₂ ⁺)(NH ₂)]	59
C-[COO ⁻]	2.2	COO ⁻	44
C-[CH(NH ₃)COO ⁻]	3.0	CH(NH ₃)COO ⁻	74

(Arg, Arg-Arg) скользили на атомных расстояниях $R_z = 1-1.5 \text{ \AA}$ от поверхности пленки, образованной молекулами перфлюорина $\{F[CF(CF_3)CF_2O]_{27}CF_2CF_3\}$. Детальное описание эксперимента можно найти в работе [2]. Скорость скольжения молекул Arg вдоль поверхности составляла $1.95 \cdot 10^6 \text{ см/с}$, а скорость молекул Arg-Arg — $1.44 \cdot 10^6 \text{ см/с}$.

Из нашего теоретического анализа следует, что скорости скольжения молекул, выбранные в эксперименте, относятся к диапазону резонансных скоростей процесса фрагментации молекул, происходящего за счет накопления эксимолей в гидрокарбонных цепях. При этом, как следует из рис. 2, по мере уменьшения скорости в каждой из этих линейных подструктур происходит увеличение возможного числа возбужденных эксимолей, так как используемые в нашем эксперименте значения скорости находятся на спаде резонансной кривой $K(v)$.

Таким образом, если при скольжении молекулы Arg со скоростью $1.95 \cdot 10^6 \text{ см/с}$ в гидрокарбонной цепи с наибольшей вероятностью накапливается энергия, достаточная для развала одной связи-ловушки с энергией $E_d = 2-2.5 \text{ эВ}$, то с уменьшением скорости до $1.44 \cdot 10^6 \text{ см/с}$ возможно накопление энергии, достаточной для развала связей с энергией $E_d = 3 \text{ эВ}$.

Измеренный нами масс-спектр фрагментов молекулы Arg содержит максимумы, характеризующиеся следующими относительными интенсивностями m/z (%): 43 (100%), 28 (50%), 44 (30%) и 19 (12%). Остальные пики имеют интенсивность менее 10% интенсивности пика с $m/z = 43$. Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с приведенными выше теоретическими оценками, что является подтверждением достоверности предлагаемой модели. Действительно, образование фрагментов с $m/z = 43, 44$ и 28 происходит при разрыве связей с энергиями $E_d < 2.5 \text{ эВ}$. Присутствие пика, соответствующего $m/z = 19$, можно отнести к фрагменту — фтору, образуемому при диссоциации молекул перфлюорина под действием периодического поля, которое создается атомами движущейся молекулы Arg.

Спектр фрагментов молекулы Arg-Arg, как показано в работе [2], содержит максимумы, для которых m/z (%) = 43 (100%), 44 (70%), 59 (40%), 28 (30%), 31 (25%), 69 (25%) и 19 (15%).

Большее число интенсивных пиков в масс-спектре Arg-Arg по сравнению со спектром молекулы Arg объясняется увеличением накопленной внутренней энергии при скольжении данной молекулы из-за уменьшения скорости скольжения. Это утверждение иллюстрируется существованием интенсивного пика с $m/z = 59$, что соответствует образованию фрагмента $NH[C(NH_2^+)(NH_2)]$, имеющего большую энергию диссоциации, нежели остальные фрагмен-

ты, проявившиеся также и при диссоциации молекулы Arg.

Максимумы с $m/z = 18, 31$ и 69 в масс-спектре Arg-Arg можно объяснить как результат фрагментации молекул перфлюорина в поле, создаваемом атомами движущейся молекулы Arg-Arg. Этим пикам соответствуют фрагменты F (18), CF (31), CF₃ (69) — см. табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Вид связи	Энергия диссоциации, эВ	Фрагмент	m/z
C—F	2.2	F	19
C—CF ₃	2.6	CF ₃	69

Приведенные экспериментальные данные [2] позволяют также проанализировать изменение вероятности распада в зависимости от скорости скольжения молекулы.

В качестве примера была рассчитана относительная вероятность образования фрагмента с $m/z = 44$ при распаде пептидов Arg и Arg-Arg. Как следует из приведенных экспериментальных данных [2], при уменьшении скорости скольжения молекул от $1.95 \cdot 10^6$ до $1.44 \cdot 10^6$ см/с вероятность образования этого фрагмента возрастает вдвое. Этот результат был подтвержден расчетами функции $P_M^K(v)$ для случая возбуждения $K=30$ эксимолей в гидрокарбоновой цепи с $M_r = 7$ молекул пептидов, скользящих вдоль поверхности перфлюориновой пленки. На рис. 4 представлена кривая функции $P_M^K(v)$, где стрелки отмечают экспериментальные значения скорости: $v_1 = 1.44 \cdot 10^6$ см/с и $v_2 = 1.95 \cdot 10^6$ см/с. Как следует из расчета, $P_M^K(v_1)/P_M^K(v_2) \cong 2$, что хорошо согласуется с экспериментом.

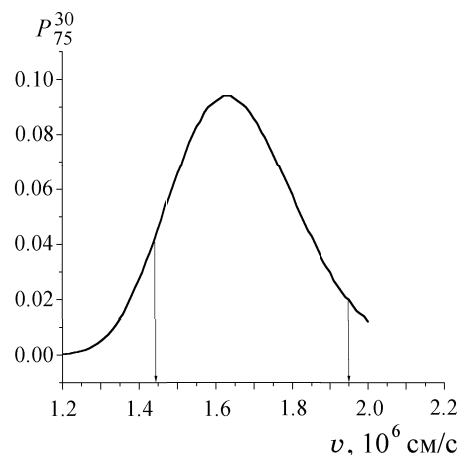


Рис. 4. Вероятность накопления 30 эксимолей в гидрокарбоновых подструктурах молекул Arg и Arg-Arg как функция скорости скольжения

Таким образом, проведенный нами эксперимент и его анализ убедительно свидетельствуют о справедливости и адекватности предлагаемой теоретической модели резонансной фрагментации полиатомных молекул на поверхности органических пленок.

Литература

1. Schmidt L., Popova A.M., Komarov V.V., Jungclas H. // Z. Naturforsch. 1996. **51a**. P. 1144.
2. Jungclas H., Wieghaus A., Schmidt L., Popova A.M., Komarov V.V. // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 1999. **10**. P. 471.

Поступила в редакцию
19.09.01

УДК 530.12:531.51

КОНВЕРСИЯ ФОТОНОВ В ГРАВИТОНЫ В МОДЕЛИ КАЛУЦЫ–КЛЕЙНА

М.С. Пширков, М.В. Сажин

(кафедра квантовой статистики и теории поля)

E-mail: mpshirkov@mail.ru

Вычислен коэффициент конверсии фотонов в гравитоны в постоянном магнитном поле в пятимерной модели Калуцы–Клейна. Показано, что, несмотря на наличие дополнительного измерения, вид коэффициента не меняется по сравнению с четырехмерным случаем.

Введение

Задача превращения фотонов в гравитоны и обратно в присутствии постоянного электрического и (или) магнитного полей неоднократно рассматривалась в литературе [1, 2]. Однако рассмотрение проводилось в рамках стандартной ОТО. Результаты расчетов показали, что в настоящее время эффект

взаимопревращения фотонов и гравитонов не может быть использован в лабораторных исследованиях, например, в эксперименте типа Герца по генерации и детектированию гравитационных волн. Требования к экспериментальной установке являются невыполнимыми при современной технологии физического эксперимента. Тем не менее частично эти идеи были использованы при расчетах отклика лазерных опти-