

Víxlverkan orkulítilla rafeinda við amínósýruna L-valine

Oddur Ingolfsson

Science Institute, University of Iceland, Reykjavik, Iceland;

J. Kočíšek, D. Kubala, M. Stano, Š. Matejíček

Dep. Exp. Phys., Comenius University, Bratislava, Slovakia

Víxlverkan orkulítilla rafeinda við amínósýruna L-valine; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, er rannsökuð á orkubílinu frá nokkrum meV að 14 eV. Tilraunirnar eru framkvæmdar með tilraunasamstæðu þar sem rafeindageisli með mjög litla orkudreifingu er látinn skera sameindageisla (í lofttæmi) og neikvæðu jónirnar sem myndast eru greindar með massageini. Rafeindageislinn er myndaður með svo nefndum “trochoidal electron monochromator” (TEM) sem getur náð orkuupplausn nálægt 50 meV, en þær mælingar sem hér eru kynntar voru framkvæmdar með 150 meV upplausn. Sameindageislinn er myndaður með þurrgröfun á valín í hitanlegri sameindageislauppsprettu (molecular beam source (EMBS)) þar sem sameindirnar sveima gegnum 0.5mm breitt 4 mm langt rör áður en þær koma inni lofttæmda rýmið þar sem þær hvarfast við rafeindirnar. Í hvarfklefanum, þar sem rafeindageislinn sker sameindageislann myndast neikvætt hlaðnar jónir. Þessar jónir eru dregnar út úr hvarfklefanum með veiku rafsviði inni fjórskauta massasíu og myndun jónanna er mæld sem fall af orku rafeindanna. Svipað og fyrri tilraunir með amínósýrunar glýsín og alanín [1,2] hafa sýnt, leiðir víxlverka láorku rafeinda við valín, undir þessum kringumstæðum, undantekningarlaust til tengjarofs, en myndun neikvætt hlaðinnar móðurjónarinnar sést ekki. Hæst er þversnið myndunar jónarinnar $(\text{M-H})^-$ þar sem móðurjónin hefur tapað einu vetni. Þetta sameindabrot myndast nær einvörðungu yfir láorkuhermu sem endurspeglast í jónagröfunum sem toppur við 1.2 eV. Auk $(\text{M-H})^-$ myndast einnig sameindabrotin $(\text{M-OH})^-$, COOH^- , OH^- og CN^- gegnum sömu hermu þ.e. við víxlverkan valíns við rafeindir sem hafa lægri orku en lægsta rafeindaörvunarorka valíns sjálfs. Með samanburði við rafeindaframferðartilraunir (electron transmission (EEL)) [3] eru leiddar líkur að því að upphafs skrefið í myndun þessara jóna sé myndun skammlífrar móðurjónar (transient negative ion (TNI)) við það að aukarafeindin sest í orkulægsta tóma hvolf valíns; π^* hvolf $-\text{COOH}$ hópsins. Auk þessarar láorkuhermu sýnir valín einnig hermur sem tengjast rafeindaörvun innan sameindarinnar (core excited resonances), annarsvegar um 5.5-6 eV hinsvegar um 8-9 eV. Fyrri herman sést einungis í jónagröfum $(\text{M-H})^-$, $(\text{M-OH})^-$, COOH^- og í mjög litlu mæli í jónagröfum CN^- og OH^- brotanna. Uppruni þessarar hermu er úrskýrður sem $\pi-\pi^*$ örvun, þ.e., HOMO-LUMO; einnar-holu tveggja-einda herma. Seinni sést í einhverju mæli í öllum jónagröfum nema $(\text{M-H})^-$. Auk ofanefnds, myndast einnig COOH^- og OH^- nálægt 0 eV. Reynt verður að varpa ljósi á upphafs skrefið í myndun þessara sameindabrota og niðurbrotsferlið sjálft verður rætt. odduring@hi.is

[1] S. Gohlke, A. Rosa, E. Illenberger, F. Brünig and M. A. Huels; J. Chem. Phys., 116(23) (2002) 10164

[2] S. Ptasińska, S. Denifl, P. Candori, S. Matejíček, P. Scheier, T.D. Märk; Chem. Phys. Lett. 403 (2005) 107

[3] K. Aflatooni, B. Hitt, G.A. Gallup, P.D. Burrow; J. Chem. Phys. 115 (2001) 6489.

Þessar rannsóknir voru styrktar af prógrammi Evrópsku vísindastofnunarinnar; Electron Induced Processing at the Molecular Level (EIPAM)