

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.04.024>

УДК 539.188; 537.186

А.М. Завілопуло, <https://orcid.org/0000-0001-8334-2804>

Є.Ю. Ремета, <https://orcid.org/0000-0001-9799-7895>

Інститут електронної фізики НАН України, Ужгород
E-mail: gzavil@gmail.com, remetoveyu@gmail.com

Іонізація молекул фруктози електронним ударом

Представлено членом-кореспондентом НАН України Г.М. Гомонай

Масспектрометричним методом досліджено процеси іонізації молекул фруктози при взаємодії з електронами. Вперше експериментально виміряні потенціал іонізації, енергії появи та повний переріз іонізації. Методами Хартрі—Фока (HF) й теорії функціоналу густини (DFT) розраховано енергетичні структури D- та L-форм молекули фруктози. За повними енергіями молекули та її позитивного іону (адиабатичне наближення) та за енергією зв'язку НОМО молекулярної орбіталі (МО) оцінено потенціал іонізації молекули. Розраховано перерізи однократної іонізації молекули за напівкласичним Binary-Encounter-Bethe (BEB) та класичним Гризінського (Gryz) наближеннями. За Gryz-DFT припороговим перерізом нормовано вимірний відносний повний переріз. Проведена оцінка внесків у Gryz-DFT переріз від валентних НОМО, НОМО-1, НОМО-2 МО.

Ключові слова: моносахариди, фруктоза, масспектр, іонізація, електронний удар, енергії появи, переріз.

Вступ. Біологічне значення моносахаридів стимулює їх дослідження завдяки електронним взаємодіям. Розуміння механізмів дисипації енергії в біомолекулах надзвичайно важливе як для вивчення процесів, що відбуваються в живих організмах, так і для вивчення радіаційного враження біологічних об'єктів. Взаємодія іонізуючого випромінювання з живим організмом може зумовлювати різні зміни генотипу, впливаючи на макромолекули ДНК та РНК. Проникаючи в тіло, випромінювання породжує потік вторинних низькоенергетичних електронів з енергіями від 0,1 еВ до десятків електрон-вольт. Ці електрони ініціюють деструктивні зміни в ДНК та РНК за рахунок непружних процесів збудження та іонізації [1, 2], наслідки яких можна оцінити при вивченні найімовірніших каналів фрагментації цих біомолекул. Головними серед непружних процесів при електронно-молекулярних зіткненнях є пряма та дисоціативна іонізація (ДІ). Такі дослідження доповнюють загальну картину процесів іонізації і збудження складних органічних молекул різними частинка-

Ц и т у в а н н я: Завілопуло А.М., Ремета Є.Ю. Іонізація молекул фруктози електронним ударом. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2024. № 4. С. 24—32. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.04.024>

© Видавець ВД «Академперіодика» НАН України, 2024. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

ми. Використання маспектрометричного методу для вивчення процесів іонізації молекул електронним ударом дозволяє за однакових експериментальних умов оцінити відносний внесок фрагментів дисоціації [3].

Мета даної роботи — експериментальне та теоретичне дослідження процесів прямої і дисоціативної іонізації біомолекули моносахариду фруктози при зіткненнях з електронами, вимірювання потенціалу іонізації, енергій появи іонів-фрагментів та повного перерізу іонізації. Обґрунтування експериментальних даних проведено з використанням теоретичних розрахунків енергетичної структури D- та L-форм молекули фруктози методами Хартрі-Фока й теорії функціоналу густини. Отримані результати потрібні для більш глибокого уявлення про процес іонізації біомолекул моносахаридів.

Нами маспектрометричним методом проводяться систематичні дослідження процесів однократної та ДІ біомолекул електронним ударом, вимірюється порогова поведінка перерізів. Саме у припороговій області проявляється багато аспектів молекулярної структури, які є визначальними для дисипації енергії при взаємодії електронів з багатоатомними молекулами.

На рис. 1 представлені структурні формули та схема фрагментації молекул D-фруктози електронним ударом. Фруктоза ($C_6H_{12}O_6$), належить до класу кетогексоз, тобто це полігідроксикетон з кетогрупою при атомі C_2 та п'ятьма гідроксильними групами (ОН) [4]. Структура фруктози містить три хіральні атоми вуглецю, тому такій структурі відповідає вісім стереоізомерів (рис. 1, а). Примітно, що положення карбоксильної групи (COOH) істотно впливає на хімічні та фізичні властивості досліджуваних молекул фруктози, а також на їх фрагментацію, що відображається на маспектрах.

Найімовірнішим каналом фрагментації складних молекул моносахаридів (М) при електронному ударі є простий розрив зв'язків вуглеводневого скелету, а також дегідратація іонів-фрагментів (див. рис 1, б). Наявність гідроксильної групи зумовлює дисоціацію цих молекул при зіткненні з електронами та, як наслідок, відсутність у маспектрі материнського молекулярного піку M^+ . При взаємодії молекули фруктози з електронами можливе встановлення певної ієрархії її фрагментації, оскільки найменш стійкими до розриву

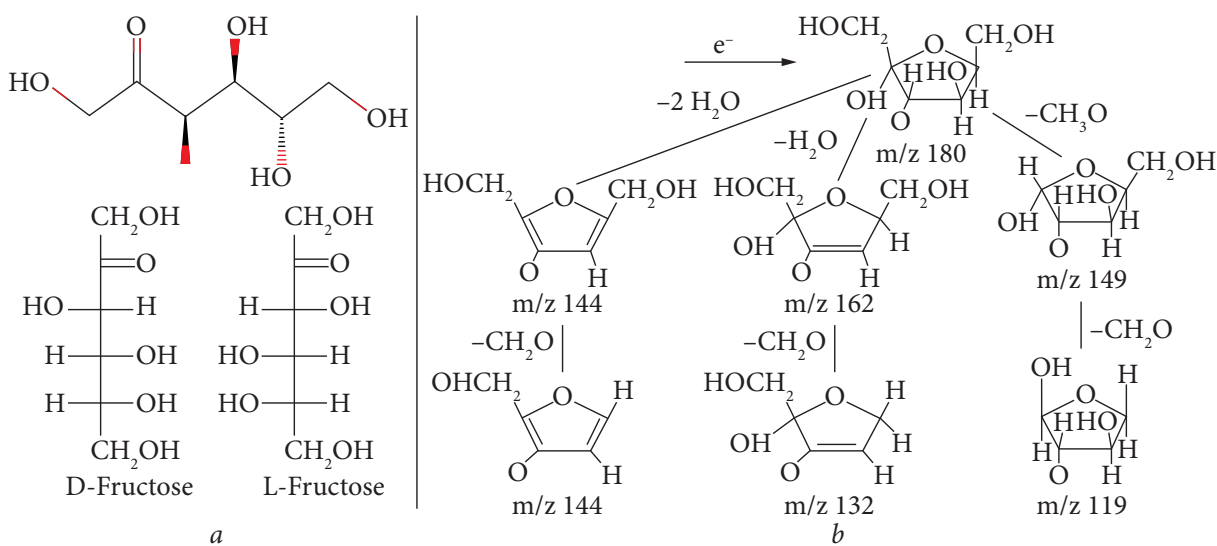


Рис. 1. Структурні формули (а) та схема фрагментації (б) молекул D-фруктози електронним ударом

є зв'язки С—О (рис. 1, а), тому першим етапом може бути втрата СООН групи. Внаслідок цього формуються гідроксид-іони О—Н та нейтральні молекули води, що зумовлює утворення подвійних зв'язків С=C, енергія розриву яких є вищою за суму двох зв'язків С—С. Інший етап деструкції відбувається з розривом зв'язків С—С, що може зумовити загальну зміну структурного каркасу молекули фруктози.

Експеримент та розрахунки потенціалу іонізації. Масспектри отримані на установці з монопольним масспектрометром (МХ-7304А) [5, 6] з електронним і молекулярним пучками, що перетинаються. Діапазон реєстрованих мас складав 0—180 Да з роздільною здатністю не гірше $\Delta M = 1$ Да. Було забезпечено наступні режими роботи джерела електронів:

- ◆ вимірювання масспектрів у режимі фіксованої енергії електронів E в діапазоні 10—70 еВ,
- ◆ вимірювання енергетичних залежностей виходу утворених фрагментів іонів з плавною зміною енергії електронів E в межах 5—0 еВ.

Електронний струм у нашому експерименті змінювався в діапазоні 0,05—0,5 мА. Іони, що утворюються в результаті взаємодії молекул з електронами, розділяли за масою та реєстрували автоматизованою системою з цифровою індикацією масового числа та інтенсивності. Пучок нейтральних молекул фруктози створювали каналним джерелом ефузивного типу, концентрація молекул у зоні взаємодії з електронним пучком була в діапазоні $5 \cdot 10^{10}$ — 10^{11} см⁻³. Методика експерименту полягала в отриманні масспектрів фруктози за різних температур джерела молекул (390—460К) та енергіях іонізуючих електронів. Експеримент проводили в два етапи: на першому етапі ретельно, багатократно вимірювали масспектри при енергіях іонізуючих електронів $E = 10, 20, 30, 40, 50, 70$ еВ, а на другому для обраних фрагментних іонів вимірювали відносні перерізи ДІ.

Масспектрометрія відноситься до важливих фізико-хімічних методів аналізу речовини, дозволяє зробити висновки про молекулярну масу сполуки, її склад і структуру. Такі дані отримують шляхом аналізу масспектрів речовини, що утворюються при взаємодії молекул із електронами енергій 5—70 еВ. Природньо, що така енергія вища за енергію зв'язку атомів у молекулі, тому відбуваються одночасно іонізація, ДІ і фрагментація (дисоціація), причому, вважаємо, що процес однократної іонізації більш імовірний ніж багатократної.

Геометричні та електронні характеристики рівноважних структур молекули фруктози були розраховані з використанням програми GAUSSIAN [7] у двох підходах — Хартрі—Фока (ХФ) та теорії функціонала густини (ТФГ) (див. також [8]). Був використаний стандартний гаусовий базовий набір Данінга типу aug-cc-pVDZ для обох підходів та для ТФГ

Таблиця 1. Енергії іонізації E_{ip} D- і L-форм молекул фруктози та глюкози

Моносахарид		Енергія іонізації E_{ip} (потенціал іонізації), еВ				Експериментальні дані
		Адіабатичне наближення		Наближення молекулярних орбіталей		
		ХФ	ТФГ	ХФ	ТФГ	
Глюкоза	D	8,63	8,76	11,56	7,64	10,12 ± 0,25 [5]
	L	—	—	11,63	7,71	
Фруктоза	D	8,01	8,43	11,31	7,50	9,55 ± 0,35
	L	8,21	8,83	11,64	7,78	

було застосовано обмінно-кореляційний функціонал типу V3LYP. Геометричні структури для основних станів двох ізомерів (L- і D-) молекули та їх позитивних іонів були оптимізовані за алгоритмом квадратичного наближення. При розрахунках початкової геометрії молекул рівноважні міжатомні відстані задавали з бази даних PubChem [9]. Рівноважні структури, отримані методами ТФГ та ХФ, є подібними.

Були розраховані енергії електронів на 48 молекулярних орбіталях (МО) молекули (по 2 на кожній) — від зовнішньої найвищої НОМО $k=48$ до більш глибокої $k=1$ — зв'язку B_k та середні кінетичні енергії U_k . За енергією $B_{48}^{\text{НОМО}}$ проведено оцінку потенціалів іонізації молекули $M - E_{\text{IP}}(M) = -B_{48}^{\text{НОМО}}(M)$ (теорема Купманса) (табл. 1). Також потенціали іонізації було розраховано у адіабатичному наближенні — за різницею повних енергій основних станів материнського іона і нейтральної молекули (див. табл. 1).

Адіабатичні значення для обох форм молекули фруктози у певному методі близькі між собою (для ХФ різниця 0,2 еВ, для ТФГ — 0,4 еВ) та дещо більші (на ~ 1 еВ) за дані з наближення МО у методі ТФГ. Вони менші за експериментальні дані — від 1,54 еВ (ХФ D-форма) до 0,72 еВ (ТФГ L-форма). Адіабатичні ХФ потенціали іонізації менші ТФГ значень, а в наближенні МО, навпаки, вони більші.

Енергії зв'язку МО обох форм молекули фруктози дуже близькі за величиною, за модулем величини $B_k(\text{ТФГ})$ систематично менші за $B_k(\text{ХФ})$. Це саме притаманно енергіям зв'язку МО обох форм молекули глюкози [5], які близькі до даних для молекули фруктози. В МО наближенні потенціали іонізації для обох форм кожної з молекул близькі в кожному з методів розрахунку. При цьому їх величина за ХФ методом більша ніж за ТФГ — майже на 4 еВ.

Відмітимо, що за експериментальними і теоретичними даними потенціал іонізації молекули фруктози менший (на 0,57 еВ) за потенціал молекули глюкози [5].

Обговорення результатів. Для інтерпретації отриманих результатів враховували ланцюгову структуру молекули фруктози (див. рис. 1, а), а також відмінності у міцності її хімічних зв'язків. ДІ при зіткненнях з електронами проходить шляхом фрагментації глюкопіранозного кільця, у більшості випадків після втрати молекулою фруктози однієї або двох молекул води (рис. 1, б).

Масспектр та енергії появи. На рис. 2 представлено масспектр фруктози. Його загальною характеристикою є високий ступінь глибини фрагментації та наявність серій піків іонів-фрагментів в околі значень $m/z = 15, 31, 43, 60, 73$ та 103 із різною глибиною фрагментації. Найбільш інтенсивні (головні) піки в цих серіях відповідають іонам CHO^+ , CH_3O^+ , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2^+$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$, $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3^+$, а маса бічних (дочірніх) піків відрізняються на ± 1 Да, тобто вони утворюються як наслідок міграції атома водню. Висока інтенсивність основних піків дочірніх іонів дозволяє говорити про найімовірніші шляхи фрагментації електронним ударом: молекулярний іон та продукти первинної дисоціації легко дегідратуються, тобто більшість осколкових іонів сформовані при елімінуванні однієї або двох молекул води. Фрагменти, що утворюються в результаті ДІ молекулярного іона, крім CH_3O^+ , містять від 2 до 4 атомів вуглецю, а також альдегідну групу CHO^+ (див. рис. 1). Ймовірні канали дисоціації молекули фруктози після електронного удару можуть проходити поетапно: на першому відбувається дегідратація, причому втрата молекули води проходить від атомів C2 і C3, а на другому — розрив вуглецевого каркасу меж C3 і C4 у результаті розпаду вихідної молекули (рис. 1, а). Інтенсивність іона-фрагмента з $m/z=73$ фруктози є максимальною, що свідчить про перевагу другого каналу фрагментації.

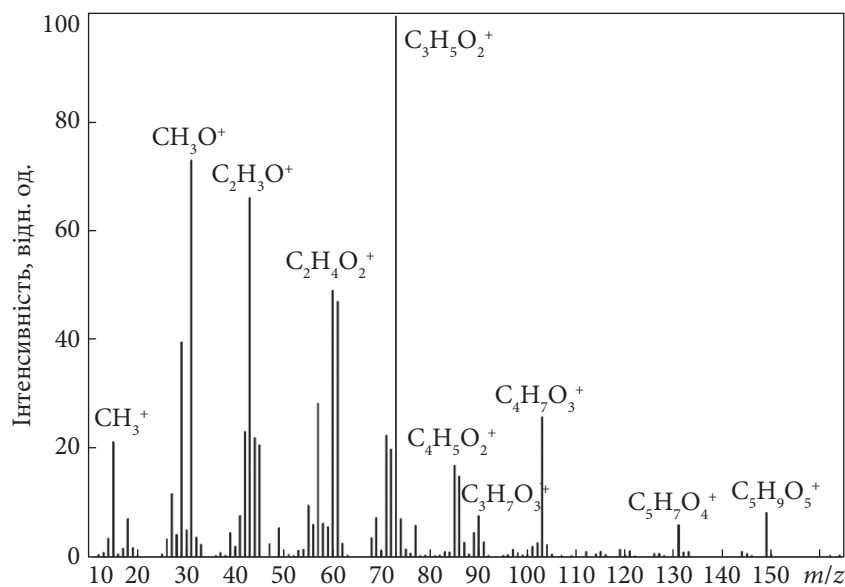


Рис. 2. Масспектр молекули фруктози. Енергія електронів $E = 70$ еВ, температура джерела молекул 450К

Розрив зв'язку С3—С4 вуглеводневого скелета зумовлює утворення комплементарних іонів $C_3H_7O_3^+$ ($m/z=91$) і $C_3H_5O_3^+$ ($m/z=89$) з невеликою інтенсивністю, але вони мають надлишкову енергію, якої достатньо для відщеплення молекули води, тоді в результаті симетричного поділу утворюються іони $C_3H_3O_2^+$ та $C_3H_5O_2^+$. Далі, фрагмент $C_2H_3O^+$ ($m/z=43$) може виникати як результат розриву зв'язку С4—С5 або при відщепленні H_2O від іона $C_2H_5O_2^+$ ($m/z=61$). Це підтверджується тим, що сумарна відносна інтенсивність виходу іонів з $m/z=61$ і 43 в межах похибки експерименту збігається з сумарною інтенсивністю піків іонів з $m/z=73, 89$ і 91.

Таким чином, в умовах електронного удару в першу чергу розриваються зв'язки С4—С5 і С3—С4 молекулярного іона фруктози, внаслідок чого утворюються фрагменти з найбільш інтенсивними піками в масспектрі. Для цих фрагментів нами виміряно енергетичні залежності перерізів ДІ в діапазоні енергій 5—30 еВ і повних перерізів — для 5—70 еВ. За початковими ділянками цих залежностей визначені низькоенергетичні (до 16 еВ) пороги появи (E_{AP}) найбільш інтенсивних іонів-фрагментів та потенціал (E_{IP}) іонізації молекули фруктози (табл. 2).

Таблиця 2. Енергії появи E_{AP} іонів-фрагментів та іонізації E_{IP} (виділено напівжирним) молекули фруктози

Іон	m/z , Да	Енергії появи, еВ	Іон	m/z , Да	Енергії появи, еВ
CH_3^+	15	$14,0 \pm 0,25$	$C_2H_3O^+$	43	$10,90 \pm 0,25$
$C_2H_3^+$	27	$13,30 \pm 0,25$	$C_2H_4O^+$	44	$11,0 \pm 0,25$
CHO^+	29	$11,65 \pm 0,25$	$C_2H_2O_2^+$	58	$10,80 \pm 0,25$
CH_3O^+	31	$12,0 \pm 0,25$	$C_2H_5O_2^+$	61	$12,83 \pm 0,25$
$C_3H_3^+$	39	$15,60 \pm 0,25$	$C_3H_3O_2^+$	71	$9,90 \pm 0,25$
$C_2H_2O^+$	42	$11,40 \pm 0,25$	$C_3H_5O_2^+$	73	$11,30 \pm 0,25$
			$C_6H_{12}O_6^+$	180	$9,55 \pm 0,25$

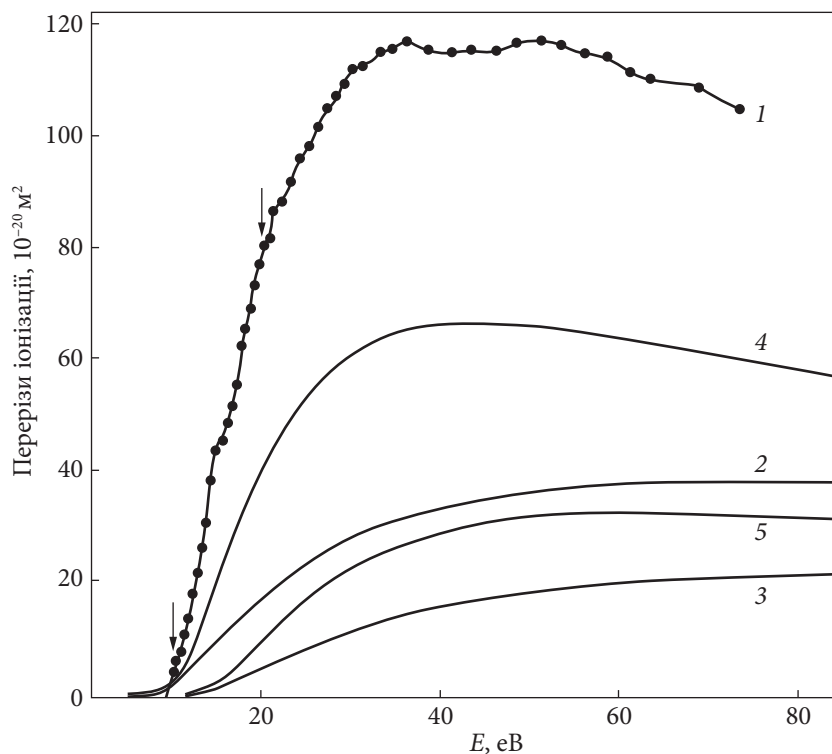


Рис. 3. Перерізи іонізації D-форми молекули фруктози. Повні абсолютні перерізи іонізації: 1 — експеримент. Розраховані сумарні перерізи однократної іонізації молекули фруктози: 2 — BEB-DFT; 3 — BEB-HF; 4 — Gryz-DFT (зсунута вправо на 1,5 еВ); 5 — Gryz-HF. Стрілками позначені особливості на повному перерізі іонізації

Перерізи іонізації. Енергетичні характеристики 36 МО зі згаданих вище 48 МО, D- та L-форм молекули фруктози, що розраховані методами ХФ та ТФГ з енергіями зв'язку меншими за ~ 278 еВ було використано для розрахунку перерізів однократної іонізації за напівкласичним Binary-Encounter-Bethe (BEB) та класичним Гризінського (Gryz) наближеннями (див. [5] та посилання там). Різниця між відповідними величинами МО D- та L-форм даної молекули, розрахованими в певному підході, невелика. Тому перерізи іонізації цих форм молекули розраховані у певному підході дуже схожі.

На рис. 3 наведено зіставлення вимірених до 73,46 еВ нормованих повних перерізів іонізації (абсолютні величини, крива 1) і теоретичних сумарних перерізів однократної іонізації для D-форми молекули фруктози. Бачимо, що за своєю поведінкою у припороговій області саме Gryz-DFT переріз (крива 4) подібний до виміряного. В цілому перерізи з ТФГ МО зростають швидше ніж з МО, розрахованими методом ХФ. Gryz перерізи більші за BEB перерізи. Абсолютні величини для відносних значень експериментального перерізу отримано проведенням нормування при 10 еВ на сумарний Gryz-DFT переріз однократної іонізації для D-форми молекули (табл. 3). Для цього залежність Gryz-DFT (поріг 7,50 еВ) перерізу була зсунута на 1,5 еВ у бік більших енергій, а від експериментального перерізу було віднято фон $y(E) = -12,32448 + 5,10029 \cdot E$. Безфоновий вимірений переріз було поділено на його значення при енергії 10,02 еВ (78,21957) та помножено на Gryz-DFT теоретичний (0,89286).

Як бачимо з рис. 3, експериментальний повний переріз іонізації перевищує сумарний теоретичний однократної іонізації, швидко росте зі збільшенням енергії зіткнення та досягає двох максимальних значень $117,05 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ при 36,22 еВ та $117,32 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ при 51,22 еВ (табл. 3). За подібною процедурою нормування експериментальний повний пере-

Таблиця 3. Абсолютні величини експериментального повного перерізу іонізації (ПІ) молекули фруктози електронним ударом

E, eV	$\text{ПІ}, 10^{-20} \text{ м}^2$	E, eV	$\text{ПІ}, 10^{-20} \text{ м}^2$	E, eV	$\text{ПІ}, 10^{-20} \text{ м}^2$
9,42	0,003	16,72	51,36	30,22	112,10
9,62	0,003	17,22	55,38	31,22	112,47
9,82	0,105	17,72	62,20	33,22	115,00
10,02	0,893	18,22	65,37	34,42	115,71
10,22	3,73	18,72	68,99	36,22	117,05
10,42	5,76	19,22	73,18	38,62	115,46
10,72	7,02	19,72	76,92	41,22	114,86
11,12	10,42	20,22	80,32	43,52	115,75
11,72	13,46	20,72	81,43	46,22	115,33
12,22	17,77	21,22	86,60	48,42	116,91
12,72	21,40	22,22	88,19	51,22	117,32
13,22	25,93	23,22	91,56	53,52	116,54
13,72	30,47	24,22	96,06	56,22	114,88
14,22	38,07	25,22	98,06	58,62	114,30
14,72	43,42	26,22	101,66	61,22	111,53
15,22	45,02	27,22	105,02	63,46	110,34
15,72	45,08	28,22	107,25	68,92	108,80
16,22	48,24	29,22	109,47	73,46	104,93

різ іонізації молекули глюкози досягає максимальних значень $106,03 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ при 39,59 еВ та $106,13 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ при 43,59 еВ. Зауважимо, що у припороговій області енергій імовірним може бути вплив появи іона $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^+$ ($m/z=71$ Да), який має $E_{\text{AP}} = 9,90 \pm 0,25$ еВ (інтенсивність його піку ~ 23 від. од. при $E = 70$ еВ). Але, вважаємо, що його інтенсивність при малих енергіях невелика.

Стрілками на рис. 3 за малих енергій 10,23, 14,70 та 20,06 еВ позначено деякі особливості повного перерізу. Вони пов'язані з порогоми каналів появи двох фрагментів завдяки ДІ молекули фруктози. Перша особливість відповідає енергії появи іона-фрагмента $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2^+$ ($E_{\text{AP}} = 10,80$ еВ) з інтенсивністю ~ 5 від. од. при $E = 70$ еВ, друга — CH_3^+ ($E_{\text{AP}} = 14,0$ еВ) з достатньо великою інтенсивністю ~ 21 від. од. при $E = 70$ еВ (див. рис. 2 та табл. 2). Особливості при більших енергіях, $\sim 40, 50, \sim 70$ еВ, можливо пов'язані з відкриттям каналів появи трьох і більше фрагментів ДІ.

Починаючи з енергії 30 еВ сумарний Gryn-DFT переріз молекули визначається всіма 36 МО. В цілому внесок НОМО орбіталі достатньо суттєвий — 13,69 % (15 еВ), 8,15 % (30), 6,75 % (50) та 6,22 % (70). Внески від НОМО-1, НОМО-2 до цього перерізу теж швидко спадають у припороговій області та становлять: при 15 еВ — 12,08 %, 10,81 %; при 70 еВ — 5,89 %, 5,62 % відповідно.

Висновки. У діапазоні масових чисел 10—160 Да маспектрометричним методом у пучках, що перетинаються, досліджено процеси фрагментації молекул фруктози у процесі дисоціативної іонізації електронами. Розглянуто можливі шляхи дисоціації молекули та дано їх ймовірні механізми — розрив вуглецевих зв'язків, дегідратація.

Експериментально визначено та зроблено порівняння з теоретичними розрахунками потенціал іонізації молекули фруктози, також виміряні енергії появи 12 іонів-фрагментів. З використанням стандартних пакетів квантово-хімічного програмного забезпечення розраховано геометричну та енергетичну структури двох форм (D, L) молекул фруктози *ab initio* методами Хартрі—Фока та теорії функціоналу густини. Виміряно повний переріз іонізації молекули та, за допомогою розрахунків перерізів однократної іонізації за моделями Binary-Encounter-Bethe та Gryzinsky, отримано його абсолютну величину. Особливості на повному перерізі іонізації молекули фруктози пояснюються відкриттям каналів дисоціації. Оцінено внески валентних орбіталей молекули у сумарний переріз однократної іонізації.

Автори висловлюють подяку Ш. Демешу (м. Ренн, Франція) за допомогу в проведенні теоретичних розрахунків та аналізі результатів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

- Podgorsak E.B. Radiation physics for medical physicists. Springer. 2016. 955 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-25382-4>
- Inokuti M. Atomic and molecular data needed for radiotherapy and radiation research TECDOC-799. Vienna: IAEA Press, 1995.
- Zavilopulo A.N., Shpenik O.B., Mylymko A.N., Shpenik V.Yu. Mass spectrometry of D-ribose molecules. *Int. J. Mass Spectrom.* 2019. **441**. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2019.03.008>
- McMurry J.E. Fundamentals of organic chemistry. 7th ed. Belmont: Brooks/Cole, 2010. 677 p.
- Demes S., Zavilopulo A., Remeta E. Ionization of glucose and ribose molecules by electron impact. *Eur. Phys. J. D.* 2023. **77**, No. 187. <https://doi.org/10.1140/epjd/s10053-023-00766-7>
- Шпенік О.Б., Завілопуло А.Н., Агафонова А.С., Романова Л.Г. Мас-спектрометричні дослідження молекули глюкози. *Доп. Нац. акад. наук Укр.* 2008. № 5. С. 96—101.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, Revision E.01. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2009.
- Shpenik O., Zavilopulo A., Remeta E., Demes S., Erdevdy M. Inelastic processes of electron interaction with chalcogens in the gaseous phase. *Ukr. J. Phys.* 2020. **65**, № 7. P. 557—629. <https://doi.org/10.15407/ujp.e65.7.557>
- Hanwell M.D., Curtis D.E., Lonie D.C., Vandermeersch T., Zurek E., Hutchison G.R. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *J. Cheminformatics.* 2012. **4**, № 17. <https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>

Надійшло до редакції 29.04.2024

REFERENCES

- Podgorsak, E. B. (2016). Radiation physics for medical physicists. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-25382-4>
- Inokuti, M. (1995). Atomic and molecular data needed for radiotherapy and radiation research TECDOC-799. Vienna: IAEA Press.
- Zavilopulo, A. N., Shpenik, O. B., Mylymko, A. N. & Shpenik, V. Yu. (2019). Mass spectrometry of D-ribose molecules. *Int. J. Mass Spectrom.*, 441, pp. 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2019.03.008>
- McMurry, J. E. (2010). Fundamentals of organic chemistry. 7th ed. Belmont: Brooks/Cole.

5. Demes, S., Zавилопуло, A. & Remeta, E. (2023). Ionization of glucose and ribose molecules by electron impact. *Eur. Phys. J. D.*, 77, No. 187. <https://doi.org/10.1140/epjd/s10053-023-00766-7>
6. Shpenik, O. B., Zавилопуло, A. N., Agafonova, A. S. & Romanova, L. G. (2008). Mass spectrometry dosage of glucose molecules. *Dopov. Nac. acad. nauk Ukr.*, No. 5, pp. 96-101.
7. Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A., Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, Ö., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision E.01*. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2009.
8. Shpenik, O., Zавилопуло, A., Remeta, E., Demes, S. & Erdevdy, M. (2020). Inelastic processes of electron interaction with chalcogens in the gaseous phase. *Ukr. J. Phys.*, 65, No. 7, pp. 557-629. <https://doi.org/10.15407/ujpe65.7.557>
9. Hanwell, M. D., Curtis, D. E., Lonie, D. C., Vandermeersch, T., Zurek, E. & Hutchison, G. R. (2012). Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *J. Cheminformatics*, 4, No. 17. <https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>

Received 29.04.2024

A.M. Zавилопуло, <https://orcid.org/0000-0001-8334-2804>

E.Yu. Remeta, <https://orcid.org/0000-0001-9799-7895>

Institute of Electron Physics of the NAS of Ukraine, Uzhhorod, Ukraine

E-mail: gzavil@gmail.com

IONIZATION OF FRUCTOSE MOLECULES BY ELECTRON IMPACT

The ionization processes of fructose molecules in interaction with electrons were investigated by mass spectrometric method. The ionization potential and total ionization cross section were measured experimentally for the first time. The energy structures of the D- and L-forms of the fructose molecule were calculated using Hartree-Fock (HF) and density functional theory (DFT) methods. The ionization potential of a molecule was estimated from the total energies of the molecule and its positive ion (adiabatic approximation) and from the binding energy of the HOMO molecular orbital (MO). The single ionization cross sections of the molecule were calculated using the semiclassical Binar-Encounter-Bethe (BEB) and classical Gryzinsky (Gryz) approximations. The measured relative total cross section was normalized to a near-threshold Gryz-DFT value. The contributions to the Gryz-DFT cross section from the valence MOs HOMO, HOMO-1, and HOMO-2 are evaluated.

Keywords: monosaccharides, fructose, mass spectrum, ionization, electron impact, energy appearance, cross section.