

УДК 539.196.5

PACS 34.50.Gb

DOI: 10.24144/2415-8038.2017.41.126-131

І.І. Шафраньош, Ю.Ю. Свида, М.І. Шафраньош, М.О. Маргітич,

М.І. Суховія, М.М. Чаварга, Б.М. Маргітич, Ю.В. Бокоч

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

e-mail: ivanshafr@gmail.com

ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ МОЛЕКУЛ АДЕНІНУ В ГАЗОВІЙ ФАЗІ ПІД ДІЄЮ ПУЧКА ЕЛЕКТРОНІВ

Виконані експериментальні дослідження люмінесценції парів аденіну під дією пучка електронів. Отримані спектри люмінесценції в області довжин хвиль 200–500 нм. В спектрі свічення виявлені 22 спектральні смуги. Показано, що спектр випромінювання аденіну формують процеси дисоціативного збудження молекул, дисоціативного збудження з іонізацією, збудження електронних рівнів вихідної молекули. Для частини молекулярних смуг приведена їх імовірна ідентифікація.

Ключові слова: молекула, аденін, люмінесценція, збудження, електронний пучок.

Вступ

До числа важливих біомолекул слід віднести азотисті основи нуклеїнових кислот – цитозин, тимін, урацил, аденін, гуанін. Інформація про фізичну структуру цих молекул необхідна для розуміння ролі первинних фізичних процесів у забезпеченні функціонування біосистем. Дослідження процесів, що відбуваються в біологічно важливих молекулах під дією повільних (0–100 еВ) електронів, становить інтерес при вивченні механізмів радіаційних пошкоджень в процесі внутріклітинного β – опромінення. До основних процесів електрон-молекулярних взаємодій, які приводять до структурних змін в будові молекул азотистих основ слід віднести процеси іонізації та збудження. На даний час ступінь вивченості вказаних процесів ще далеко від задовільного.

Метою даної роботи є дослідження явища люмінесценції газової фази молекул аденіну під дією електронного удару. Деякі відомості щодо збудження цих молекул електронним ударом вже відомі [1,2]. Так, в роботі [1] оптичним методом в умовах електронного та молекулярного пучків, що перетинаються, вперше було отримано спектр люмінесценції молекули аденіну,

ініційованого електронним пучком з енергією 100 еВ. Авторами [1] була здійснена ідентифікація молекулярних смуг в отриманому спектрі. В роботі [2] були виконані експериментальні дослідження свічення постійного електричного розряду в парах аденіну. Отримані спектри свічення розряду в області довжин хвиль 200–500 нм. В спектрі свічення виявлено 35 спектральних смуг. Для частини молекулярних смуг приведена їх імовірна ідентифікація.

Експериментальна установка та методика дослідження

В даній роботі був використаний оптичний метод дослідження. Газова фаза молекул аденіну формувалася шляхом нагріву полікристалічного порошку аденіну в окремому металевому контейнері (див. рис. 1). Важливою умовою при цьому було уникнення термічної фрагментації аденіну. Виконання такої умови було досягнуто спеціальною методикою тривалого вакуумного помпування та повільним зростанням температури контейнера.

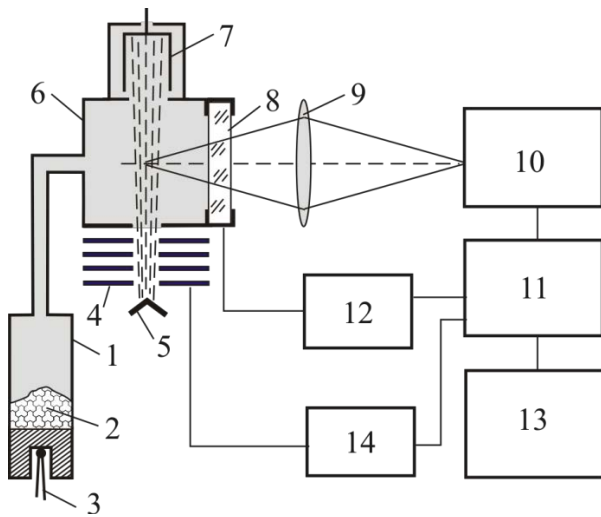


Рис. 1. Блок-схема експерименту для вивчення люмінесценції молекул аденіну
 1 – контейнер з кристалічним аденіном; 2 – препарат аденіну; 3 – термопара; 4 – електронна гармата; 5 – вольфрамовий катод; 6 – паронаповнена комірka; 7 – циліндр Фарадея; 8 – кварцове віконце; 9 – конденсор; 10 – спектрофотометр; 11 – блок реєстрації та управління експериментом; 12 – джерело скануючого потенціалу електронного пучка; 13 – друк; 14 – джерело модуляції електронного пучка.

Утворена газова фаза аденіну по паропроводу поступала у замкнену комірku (кубічної форми) об'ємом $\sim 2 \text{ см}^3$. Випромінювання крізь кварцове віконце виходило із комірki і за допомогою лінзи конденсора фокусувалося на вхідну щілину спектрофотометра. Температура контейнера з порошком аденіну контролювалася заздалегідь прокаліброваною термопарою з похибкою $\pm 1 \text{ К}$. При досягненні температури, при якій концентрація газової фази аденіну дозволяла реєструвати свічення, починали записуватися спектри люмінесценції аденіну із поступовим підвищенням температури контейнера на 10 К . Температурний діапазон, в якому відносні інтенсивності молекулярних смуг в оптичних спектрах були незмінними, а також аналіз мас-спектрів аденіну, отриманих нами раніше [3], дозволили визначити робочу температуру, при якій термічною фрагментацією можна було знехтувати. У дослідженнях використовувався препарат аденіну фірми Sigma-Aldrich (чистота 99 %). Температура, при якій проводилися експерименти, становила 373 К .

Пучок електронів формувалася триелектродною гарматою з вольфрамовим катодом. На одній із зовнішніх граней комірki монтувалася діафрагма (діаметр $1,5 \text{ мм}$) для вводу електронного пучка та його електронно-оптична система, а на протилежній – приймач пучка електронів (циліндр Фарадея). Комірka розміщувалася у магнітному полі так, що його силові лінії були паралельними електронному пучку. Індукція магнітного поля становила $\sim 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ Тл}$. Експерименти проводилися при таких умовах: сила струму пучка електронів була у межах $7 \cdot 10^{-5} \text{ А}$ при енергетичній неоднорідності електронів на напіввисоті їх енергетичного розподілу $\Delta E_{1/2} \sim 0,3 \text{ eV}$; ступінь вакууму у камері, де розміщувалася комірka з парами аденіну, становив $\sim 1 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$. Для уникнення конденсації парів аденіну на віконцях та електродах електронної гармати комірka нагрівалася до температури 410 К .

Випромінювання яке виникало під дією електронного пучка за допомогою конденсора фокусувалося на вхідну щілину дифракційного монохроматора МДР-23, обернена лінійна дисперсія якого становить $1,3 \text{ нм/мм}$ (у діапазоні $\lambda = 200 - 800 \text{ нм}$). Виділене монохроматором випромінювання детектувалося фотоелектронним помножувачем (ФЕП) типу ФЕУ-106, вихідний сигнал з якого поступав у блок реєстрації та управління експериментом.

Результати досліджень та їх обговорення

У даній роботі отримано спектри люмінесценції молекул аденіну в газовій фазі в діапазоні довжин хвиль $200 - 500 \text{ нм}$ під дією пучка електронів різних енергій. Результати експериментальних вимірів для енергій електронів 100 eV наведені на рис. 2, де по осі ординат відкладена інтенсивність випромінювання у відносних одиницях, а по осі абсцис – довжини хвиль у нанометрах (нм).

Як видно, у спектрі препарату аденіну виразно проявляються 22 молекулярні смуги і лінії, максимуми яких знаходяться при таких довжинах хвиль: $\lambda_m = 287,1; 298,2; 303,5; 308,0; 316,4; 327,0; 333,5;$

337,0; 354,0; 357,4; 365,5; 385,2; 387,5; 393,8; 395,4; 402,4; 411,0; 415,0; 430,5; 434,1; 449,1; 486,1 нм. Кількість і форма спектральних смуг свідчать про те, що природа їхнього походження пов'язана із збудженням електронних станів як цілої молекули, так і її іонізованих чи нейтральних фрагментів (дисоціативне збудження, дисоціативне збудження з іонізацією). Практично всі смуги мають складний характер, що свідчить про їх суперпозиційну природу.

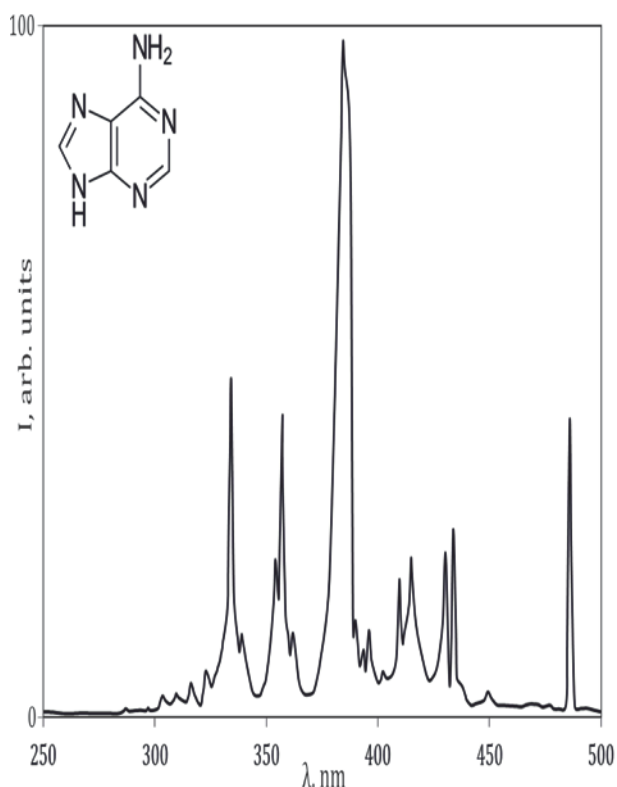


Рис. 2. Спектр люмінесценції молекул аденіну, збуджених електронним пучком з енергією 100 еВ.

Наведений на рис. 2 спектр істотно відрізняється від спектрів люмінесценції молекул аденіну в розчинах або полікристалічних плівках [4].

Для в'яснення природи походження смуг у спектрі аденіну були використані отримані нами раніше результати мас-спектрометричних досліджень молекул гуаніну та аденіну, дані про ефективні перерізи повної та дисоціативної іонізації електронним ударом обох пуринових основ [3] та проаналізовані фотоемісійні спектри багатоатомних хімічних сполук [5-7].

Смуга з $\lambda = 327,0$ нм може формуватися фрагментами CN^+ та NCN ($\Delta^2 \rightarrow {}^2\Pi$), однак вклад кожного на даний час ще не визначений. Смугу з $\lambda = 337,0$ нм слід ідентифікувати як суперпозицію переходів ($\text{C } {}^3\Pi_u \rightarrow \text{B } {}^3\Pi_g$) N_2 та (${}^3\Pi_u \rightarrow {}^2\Sigma_g^-$) NCN . Смуга з $\lambda = 354,0$ нм, ймовірно формується фрагментами HNCN ($\tilde{\text{A}} \rightarrow \tilde{\text{X}}$) та N_2 ($\text{C } {}^3\Pi_u \rightarrow \text{B } {}^3\Pi_g$), причому внесок кожного з них у формування цієї смуги поки що невідомий.

Смугу з $\lambda = 357,4$ нм може утворювати фрагмент HCN_2 . Смуга меншої інтенсивності з $\lambda = 365,5$ нм належить CO^+ ($\text{B } {}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{A } {}^2\Pi$). Інтенсивна смуга з $\lambda = 385,2$ нм формується фрагментами CN ($\text{B } {}^2\Sigma \rightarrow \text{A } {}^2\Pi$) і CNC ($\Delta^2 \rightarrow {}^2\Pi$). Внесок від CN можна вважати домінуючим.

Інтенсивна смуга з $\lambda = 387,5$ нм формується фрагментами CO ($\text{C } {}^1\Sigma^+ \rightarrow \text{A } {}^1\Pi$) і CN ($\text{B } {}^2\Sigma \rightarrow \text{A } {}^2\Pi$). Тут домігантний внесок слід віддати групі CO , оскільки ефективний переріз збудження електронного переходу ($\text{C } {}^1\Sigma^+ \rightarrow \text{A } {}^1\Pi$) в CO є значний [8].

Випромінювання в діапазоні довжин хвиль 368,7 нм – 395,4 нм знаходиться на дуже широкій смузі, яка для них є своєрідною підкладкою. На нашу думку, ця широка смуга є проявом люмінесценції внаслідок збудження π – електронів молекул гуаніну.

Широку смугу з максимумом при $\lambda = 415,0$ нм формують декілька груп: зокрема, CO ($\text{B } {}^1\Sigma^+ \rightarrow \text{A } {}^1\Pi$), з довжиною хвилі $\lambda = 411,0$ нм і CO^+ ($\text{B } {}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{A } {}^2\Pi$), $\lambda = 395,4$ нм.

У формуванні смуги з $\lambda = 434,4$ нм можуть брати участь збуджені фрагменти CH ($\text{A } {}^2\Delta \rightarrow \text{X } {}^2\Pi$), N_2 ($\text{C } {}^3\Pi_u \rightarrow \text{B } {}^3\Pi_g$), H_2CN_2 ($\tilde{\text{A}} \rightarrow \tilde{\text{X}}$), а також $\text{H}\gamma$ серії Бальмера ($\lambda = 434,1$ нм). Ми схилиємося до думки про переважний внесок фрагменту H_2CN_2 . Широка підкладка для смуги з $\lambda = 434,4$ нм може свідчити, на нашу думку, про інтенсивні інтеркомбінаційні переходи в молекулах аденіну при їх взаємодії з електронами.

Смуги з довжиною хвиль $\lambda = 449,1$; $\lambda = 430,5$ нм імовірно належать групі CO ($\text{B } {}^1\Sigma^+ \rightarrow \text{A } {}^1\Pi$). Лінія з довжиною хвилі $\lambda = 486,1$ нм належить атому гідрогену ($\text{H}\beta$ серія Бальмера) і, до речі, спостерігається у спектрах інших азотистих основ [9]. Звідси впливає важливий фізичний ви-

сновок, що під дією електронів у біоструктурах утворюється значна кількість атомів гідрогену.

Висновки

При взаємодії повільних електронів з молекулами аденіну, які знаходяться в газовому стані, спостерігається випромінювання у діапазоні 250-500 нм. Спектр такого випромінювання має складну форму, що свідчить про інтенсивну фрагментацію молекул під дією електронного удару. Да-

ний спектр аденіну формують процеси дисоціативного збудження молекул, дисоціативного збудження з іонізацією, збудження електронних рівнів вихідної молекули. Експериментально показано, що електрони з енергіями 100 еВ ефективно руйнують молекулу аденіну, продукуючи при цьому атомарний водень. Отримані дані можуть бути використані для оцінки радіаційних змін у молекулах ДНК і РНК при внутрішньому β – опроміненні біоб'єктів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Sukhovija M.I., Voshchepinec E.I., Shafranyosh M.I., Shimon L.L. Electron-impact excitation and ionization of the adenine // *Biopolym. Cell.* – 1996. – V. 12. – №. 3. – P. 97-100.
2. Ю.Ю. Свида, М.І. Суховія, М.О. Маргітич, М.І. Шафраньош, І.І. Шафраньош. Спектр свічення електричного розряду в парах аденіну // *Науковий вісник УжНУ. Серія Фізика.* №37. – 2015. – С. 159 – 163.
3. Minaev B.F., Shafranyosh M.I., Svida Yu.Yu., Sukhoviya M.I., Shafranyosh I.I., Baryshnikov G.V., Minaeva V.A. Fragmentation of the adenine and guanine molecules induced by electron collisions // *J. Chem. Phys.* – 2014. – V. 140. – №. 17. – P. 175101-15.
4. Vinogradov I. P., Zemskikh V., Dodonova N. Ya. Absorption spectra of nucleic acid bases (110-300 nm) and their luminescence excited in VUV spectral region // *Opt. Spectrosc.* – 1974. – V. 34. – P. 596-599.
5. Huber K.P., Herzberg G. *Molecular spectra and molecular structure. IV. Constants of diatomic molecules.* – New York: Van Nostrand Reinhold, 1979. – 716 p.
6. Herzberg G. *Molecular spectra and molecular structure. III. Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules.* – New Jersey: Van Nostrand, 1966. – 745 p.
7. Pearse R.W., Gaydon A.G. *The identification of molecular spectra.* – London: Chapman, 1963. – 562 p.
8. Skubenich V.V., Zapesochnyi I.P. Excitation of diatomic molecules by collisions with monoenergetic electrons // *High Energy Chem.* – 1975. – V. 9. – № 5. – P. 339-346.
9. Shafranyosh I.I., Sukhoviya M.I. Inelastic collisions of the uracil molecules with electrons // *J. Chem. Phys.* – 2012. – V. 137. – №. 18. – P. 184303-9.

Стаття надійшла до редакції 11.06.2017

И.И. Шафраньош, Ю.Ю. Свидя, М.И. Шафраньош, Н.А. Маргитич,
М.И. Суховія, Н.Н. Чаварга, Б.М. Маргитич, Ю.В. Бокоч
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54
e-mail: ivanshafr@gmail.com

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОЛЕКУЛ АДЕНИНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПУЧКА ЭЛЕКТРОНОВ

Выполнены экспериментальные исследования люминесценции паров аденина под воздействием пучка электронов. Получены спектры люминесценции в области длин волн 200-500 нм. В спектре излучения обнаружены 22 спектральные полосы. Показано, что спектр излучения аденина формируют процессы диссоциативного возбуждения молекул, диссоциативного возбуждения с ионизацией, возбуждение электронных уровней исходной молекулы. Для некоторых спектральных полос предлагается их вероятная идентификация.

Ключевые слова: молекула, аденин, люминесценция, возбуждение, электронный пучок.

PACS 34.50.Gb

DOI: 10.24144/2415-8038.2017.41.126-131

I.I. Shafranyosh, Yu.Yu. Svida, M.I. Shafranyosh, M.O. Margitych,
M.I. Sukhoviya, M.M. Chavarga, B.M. Margitych, Yu.V. Bokoch
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

LUMINESCENCE OF ADENINE MOLECULES IN THE GAS PHASE UNDER THE INFLUENCE OF THE ELECTRON BEAM

Background: Information about the physical structure of molecules is necessary for understanding of the role of primary physical processes in ensuring the functioning of biological systems and for identification of the mechanisms of influence of the various environmental factors. Among these factors, special attention is given to natural and artificial radiation. The interaction of high-energy radiation with living cells, mostly does not lead directly to degradation of biopolymer molecules, in particular, to the breaking of covalent bonds in the primary structure of nucleic acids. This feature performs secondary electrons, which are produced in great quantity in biological matter.

Materials and methods: Optical method of investigation was used in experiments. The gas phase of adenine molecules was formed by heating of adenine polycrystalline powder in a separate metal container. The temperature at which the research was conducted was 390 K. The electron beam was formed by three- electrode gun with tungsten cathode.

Results: Experimental studies of the luminescence of adenine vapors by an electron beam are performed. Luminescence spectra were obtained in the wavelength range 200-500 nm. In the emission spectrum, 22 spectral bands are detected. It is shown

that the emission spectrum of adenine forms the processes of dissociative excitation of molecules, dissociative excitation with ionization, excitation of electronic levels of the original molecule. For some spectral bands, their probable identification is suggested.

Conclusion: The interaction of slow electrons with adenine molecules in the gas state is accompanied by the occurrence of a complicated emission spectrum in the range of 200–500 nm, which is indicative of an intense fragmentation of molecules. The emission spectrum of adenine is formed by processes of dissociative excitation of molecules, dissociative excitation with ionization, and excitation of electronic levels of the initial molecule. The obtained data can be used to estimate radiation changes in DNA and RNA molecules upon internal β irradiation of bioobjects.

Keywords: molecule, adenine, luminescence, excitation, electron beam.

PACS NUMBER: 34.50.Gb

REFERENCES

1. Sukhovija, M.I., Voshchepinec, E.I., Shafranyosh, M.I., Shimon, L.L. (1996), "Electron-impact excitation and ionization of the adenine", *Biopolymers and cell*, Vol. 12, No 3, pp. 97-100.
2. Svyda, Yu.Yu., Sukhoviya, M.I., Margitych, M.O., Shafranyosh, M.I., Shafranyosh, I.I. (2015), "Radiation spectra of electric discharge in adenine vapors" ["Spektr svichennya elektrichnoho rozryadu v parakh adeninu"] *Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics [Nauk. Visn. Uzhhorod. Univ. Ser. Fiz.]*, No 37, pp. 159 – 163.
3. Minaev, B.F., Shafranyosh, M.I., Svida, Yu.Yu., Sukhoviya, M.I., Shafranyosh, I.I., Baryshnikov, G.V., Minaeva, V.A. (2014), "Fragmentation of the adenine and guanine molecules induced by electron collisions", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 140, No 17, pp. 175101-15.
4. Vinogradov, I.P., Zemskikh, V., Dodonova, N. Ya. (1974), "Absorption spectra of nucleic acid bases (110-300 nm) and their luminescence excited in VUV spectral region", *Optics and Spectroscopy*, Vol. 34, pp. 596-599.
5. Huber, K.P., Herzberg, G. "Molecular spectra and molecular structure. IV. Constants of diatomic molecules", (1979), Van Nostrand Reinhold, New York, 716 p.
6. Herzberg, G. (1966), "Molecular spectra and molecular structure. III. Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules", Van Nostrand Reinhold, New Jersey, 745 p.
7. Pearse, R.W., Gaydon, A.G. (1963), "The identification of molecular spectra", Chapman, London, 562 p.
8. Skubenich, V.V., Zapesochnyi, I.P. (1975), "Excitation of diatomic molecules by collisions with monoenergetic electrons", *High Energy Chemistry*, Vol. 9, No 5, pp. 339-346.
9. Shafranyosh, I.I., Sukhoviya, M.I. (2012), "Inelastic collisions of the uracil molecules with electrons", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 137, No 18, pp. 184303-9.