

УДК 547.854,537.563

В.В. Стецович, М.І. Суховія, М.М. Чаварга, Р.О. Федорко,

І.Ю. Мінда, І.І. Шафраньош

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54, Україна
e-mail: fedork@front.ru

ЕМІСІЙНИЙ СПЕКТР УРАЦИЛУ, ІНІЦІЙОВАНИЙ ПОВІЛЬНИМИ ЕЛЕКТРОНАМИ

З використанням методу газової комірки, під дією електронів, отримано емісійні спектри молекул урацилу в області довжин хвиль 200 – 500 нм. Зареєстровано понад 20 спектральних смуг і ліній. Показано, що спектр урацилу формують процеси збудження, іонізації зі збудженням вихідної молекули, дисоціативного збудження, дисоціативного збудження з іонізацією.

Ключові слова: метод газової комірки, емісійні спектри молекул урацилу, молекулярний об'єкт.

Вступ

Інформація про фізичну структуру молекул необхідна для розуміння ролі первинних фізичних процесів у забезпеченні функціонування біосистем та для з'ясування механізмів впливу на них різних чинників навколишнього середовища. Серед цих чинників особлива увага відводиться природній та штучній радіації. Взаємодія високоенергетичної радіації з живими клітинами, в основному, не приводить прямо до деградації біополімерних молекул, зокрема, до розривів ковалентних зв'язків у первинній структурі нуклеїнових кислот. Цю функцію виконують вторинні електрони, які утворюються у значній кількості ($4 \cdot 10^4$ електронів на 1 МеВ налітаючої високоенергетичної частинки) у біоречовині [1]. Більшість вторинних електронів є низькоенергетичними, з енергіями від долей до десятків еВ [1]. Саме з повільними електронами пов'язують на сьогодні основну частину деструктивних змін на молекулярному рівні біоструктур. При цьому головною мішенню стають генетичні макромолекули ДНК і РНК.

У попередніх дослідженнях [2-4] ми вивчали процеси збудження молекул основ нуклеїнових кислот цитозину і тиміну у газовій фазі повільними електронами. Дане

дослідження присвячене урацилу.

Експеримент

Формування газової фази урацилу здійснювалося шляхом його нагріву в окремому металічному контейнері. Утворена газова фаза урацилу по паропроводу поступала в кубічної форми комірку об'ємом $\sim 2 \text{ см}^3$. Температура контейнера з порошком урацилу не перевищувала 350 К. На одній із зовнішніх граней комірки монтувалася діафрагма (діаметр 1,5 мм) для вводу електронного пучка та джерело пучка, на протилежній грані – приймач пучка електронів (циліндр Фарадея). Пучок електронів формувався п'ятиелектродною гарматою з вольфрамовим катодом. Комірка поміщалася у магнітне поле так, що його силові лінії були паралельними електронному пучку. Калібровка шкали енергій електронів здійснювалася за значенням порогу збудження смуги молекулярного азоту з $\lambda=315,9 \text{ нм}$ (електронний перехід $X^1\Sigma_g^+ - C^3\Pi_u$ – друга позитивна система) з похибкою $\pm 0,25 \text{ еВ}$. Індукція магнітного поля становила $\sim 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ Тл}$. Для виведення випромінювання з комірки на її двох гранях монтувалися два кварцові віконця, оптичні осі яких перпендикулярні електронному пучку. Для реєстрації випромінювання був використаний спектрофо-

тометр, який складався з дифракційного монохроматора (МДР-23) з оберненою дисперсією 1 нм/мм, фотоелектронного помножувача (ФЭУ-106) та системи реєстрації фотосигналу. Для покращення відношення сигнал/шум система реєстрації працювала у режимі рахунку фотоелектронних імпульсів разом з модуляцією електронного пучка [5].

Експерименти проводилися при таких умовах: сила струму пучка електронів знаходилася у межах $(3-4) \cdot 10^{-5}$ А при енергетичній неоднорідності електронів напіввисоті їх енергетичного розподілу $\Delta E_{1/2} \sim 0.5$ эВ; ступінь вакууму у камері, де розміщалася комірка з парами урацилу, становила $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ Па. Щоб уникнути конденсації парів урацилу на віконцях та електродах електронної гармати, комірка нагрівалася до температури 370 К. Препарат урацилу виготовлений фірмою Sigma-Aldrich (Німеччина). Хімічна чистота зразка становила 99,9 %.

Результати експериментів та їх обговорення

У роботі експериментально були отримані емісійні спектри урацилу під дією електронного удару в області довжин хвиль 200 – 500 нм для різних енергій електронів. На рис. 1 приведено спектр урацилу при енергії електронів 100 еВ. У спектрі чітко проявляються молекулярні смуги, максимумами яких знаходяться при таких довжинах хвиль: $\lambda_{\text{м}}$ $\lambda_{\text{м}} = 205,5; 218,5; 241,9; 254,0; 265,3; 277,4; 297,2; 310,0; 317,1; 328,4; 333,5; 344,5; 357,3; 377,1; 387,9; 398,0; 412,3; 421,0; 427,3; 451,1; 486,1$ нм. Як видно із рисунка, практично всі смуги мають складний характер, що свідчить про їх суперпозиційну природу. Для порівняння зазначимо, що при фотозбудженні полікристалічних плівок урацилу спектр його люмінесценції представляє собою плавну широку смугу в діапазоні довжин хвиль від ~ 300 до ~ 550 нм [6].

Здійснити повну коректну ідентифікацію спектральних смуг, базуючись на існуючій базі літературних даних, досить

складно. Однак, незважаючи на це, нам вдалося провести наступний аналіз природи походження смуг в отриманому спектрі. Для цієї мети були використані результати мас-спектрометричних досліджень урацилу, дані про ефективні перерізи повної та дисоціативної іонізації урацилу електронним ударом [7-10], проаналізовані фотоemisійні спектри відповідних хімічних сполук [11-13]. Також нами були розраховані рівні електронного збудження молекули урацилу.

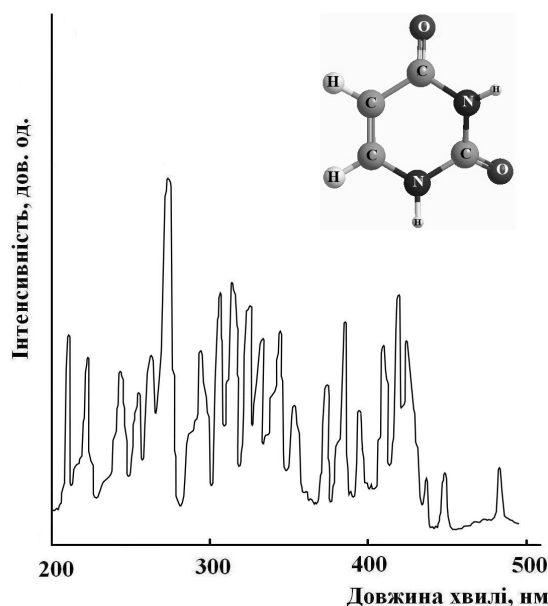


Рис. 1. Емісійний спектр урацилу при енергії електронів 100 еВ.

У роботах [7-9] були визначені абсолютні величини повних та парціальних перерізів утворення позитивних іонів урацилу (див. табл. 1).

Результати, наведені у таблиці, свідчать про високу ймовірність фрагментації молекули урацилу під дією електронного удару. Очевидно, що частина заряджених фрагментів буде знаходитися у збуджених станах. Особливої уваги заслуговує найбільш інтенсивна у спектрі смуга з максимумом при довжині хвилі $\lambda = 275$ нм. На нашу думку, її поява пов'язана з радіаційним розпадом першого збудженого електронно-коливного стану молекулярного іона урацилу в його основний стан. Підтвердженням цьому є наступні фактори. По-перше, як показує таблиця 1, переріз

утворення молекулярних іонів є найбільшим. Логічно буде очікувати, що і перерізи утворення молекулярних іонів у збуджених станах, насамперед найбільш низько розміщених, будуть більшими за

перерізи утворення інших заряджених фрагментів у збуджених станах. Цей фактор пояснює найбільшу інтенсивність у спектрі смуги з максимумом при довжині хвилі $\lambda=275$ нм.

Таблиця 1

Абсолютні величини перерізів утворення позитивних іонів молекул урацилу при енергії електронів 95 еВ в одиницях 10^{-16} см²

m/z	іони	Робота [8], 2009 р.	Робота [7], 2004 р.
112	C ₄ H ₄ N ₂ O ₂	2,7	4,5
96	C ₄ H ₄ N ₂ O	0,1	
83	C ₃ H ₃ N ₂ O	0,3	
70	C ₃ H ₄ NO	0,3	
69	C ₃ H ₃ NO	1,1	2,3
68	C ₃ H ₂ NO; C ₄ H ₄ O	0,6	
56	C ₂ H ₂ NO; C ₃ H ₄ O	0,2	
42	CNO; C ₂ H ₂ O; CH ₂ N ₂	1,0	2,0
41	CHN ₂ ; C ₂ H ₃ N	0,3	
40	C ₂ H ₂ N; CN ₂	0,3	
28	CO	0,5	

По-друге, у фотоелектронному спектрі при фотоіонізації урацилу, який наведений у роботі [14], виявлений інтенсивний пік при енергії ≈ 14 еВ. Якщо скласти енергію спектрального переходу (для $\lambda=275$ нм) та енергію іонізації урацилу, яка, згідно роботи [9], становить $9,4 \pm 0,2$ еВ, то отримаємо значення $\approx 13,9$ еВ, яке практично співпадає з енергетичним положенням піка у фотоелектронному спектрі. Таким чином, можна допустити, що у молекулярного іона урацилу існує збуджений електронно-коливний стан при енергії $\approx 13,9$ еВ, з якого можливий радіаційний перехід в основний стан.

Як видно з рис. 1, в області довжин хвиль 300-440 нм прослідковуються дві широкі молекулярні смуги, які частково перекриваються, і які є своєрідним «фоном» для більш вузьких смуг. Першу з цих смуг ми ототожнюємо з переходами з синглетного стану молекули урацилу, а

другу – з переходами з триплетного стану цієї ж молекули. Така інтерпретація узгоджується з нашими розрахунками, які були виконані за допомогою напівемпіричного методу AM1 пакету програм HyperChem 8.0. Так, перший синглетний стан молекули урацилу, згідно з цими розрахунками, повинен мати енергію 4,1 еВ, а довжина хвилі спектрального переходу з цього стану в основний відповідає 301,5 нм. Для більш точної і детальної інтерпретації отриманих даних необхідно експериментально дослідити функції збудження відповідних спектральних смуг та їх енергетичні пороги. Такі завдання є у планах подальших досліджень.

Таким чином, підсумовуючи вищенаведений аналіз природи і причин виникнення складного фотоemisійного спектру молекул урацилу, збуджених низькоенергетичними електронами, можемо зробити наступний висновок. Спектр випромінювання урацилу, ініційований електронним

ударом у даній області енергій, виникає внаслідок різноманітних процесів. Перше – це спектральні переходи між електронно-коливно-обертальними станами як цілої молекули урацилу, так і її молекулярного іона. При цьому візьмемо до уваги, що для такої багатоатомної молекули найбільш імовірними будуть лише переходи з нижніх синглетних і триплетних електронних станів у основний стан. Те саме стосується і молекулярного іона. Друге – спектральні переходи між електронно-коливно-обертальними станами фрагментів молекули, які утворилися під дією електронного удару в процесах дисоціативного збудження та процесах дисоціативної іонізації зі збудженням.

Підкреслимо, що ці результати отримані нами для молекулярного об'єкту, який має виняткове біологічне значення. Урацил, разом з іншими азотистими основами: тиміном, аденіном, цитозином та гуаніном, є важливими складовими генетичних макромолекул нуклеїнових кислот. Іонізація і фрагментація молекул

нуклеотидних основ електронним ударом приводить до хімічних змін структури РНК і ДНК. Внаслідок цього навіть при незначних енергіях електронів у живих клітинах можуть ініціюватися необоротні деградаційні та мутагенні процеси.

Висновки

Взаємодія повільних електронів з молекулами урацилу в газовому стані супроводжується виникненням у діапазоні 200-490 нм емісійного спектру складної форми, що свідчить про інтенсивну фрагментацію молекул. Спектр випромінювання урацилу формують процеси дисоціативного збудження молекул, дисоціативного збудження з іонізацією, збудження електронних рівнів вихідної молекули та молекулярного іона. Отримані дані можуть бути використані для оцінки радіаційних змін у молекулах ДНК і РНК при внутрішньому β - опроміненні біоб'єктів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Cobut V., Frongillo Y., Patau J.P., Goulet T., Fraser M.J., Jay-Gerin J.P. Monte Carlo simulation of fast electron and proton tracks in liquid water // *Radiat. Phys. Chem.* - 1998. - V. 51. - P. 229 - 243.
2. Суховія М.И., Славик В.Н., Шафраньш І.И., Шимон Л.Л. Особенности взаимодействия молекул оснований нуклеиновых кислот с электронами малых энергий // *Биополимеры и клетка.* - 1991. - т.7, - №6. - С.77-82.
3. Шафраньш І.И., Суховія М.И. Возбуждение молекул тимина в газовой фазе электронным ударом // *Опт. и спектр.* - 2007. - т.102, - №4. - С. 553-555.
4. 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: At. Mol. Opt. Phys.* - 2006. - V.39. - P. 4155-4162.
5. Shafranyosh I.I., Snegyrskaya T.A., Margitich N.A., Bogacheva S.P., Lengyel V.I., Zatsarinny O.I. // *J.Phys.B: At. Mol. Opt. Phys.* - 1997. - V. 30. - P. 2261-2285.
6. Виноградов И.П., Земских В.В., Додонова Н.Я. Спектры поглощения оснований нуклеиновых кислот (110-300 нм) и их люминесценция, возбуждаемая в вакуумно ультрафиолетовой области // *Опт. и спектр.* - 1974. - Т. 36, - В. 3. - С. 596-599.
7. Feil S. Partial cross sections positive and negative ion formation following electron impact on uracil / S. Feil, K. Gluch, S. Matt-Leuber, P. Scheier, J. Limtrakul, M. Probst, H. Deutsh, K. Becker, A. Stamatovic, T.D. Mark // *J. Phys. B.* – 2004. - V. 37. - P. 3013–3020.
8. Шафраньш М.И. Перерізи дисоціативної іонізації в процесах зіткнень електронів з молекулами цитозину, тиміну та урацилу // *Науковий вісник Ужгородського універ-*

ситету. Серія фізика. – 2009. – Вип.25. – С. 208-213.

9. Shafranyosh M.I., Sukhoviya M.I., Shafranyosh I.I., Petrushko I.A., Medulych V.V., Fedorko R.O. Absolute cross sections of ion production in electron collision with uracil molecules. - Freiburg (Germany): XXV ICPEAC, Book of Abstr.–2007. – P. Fr 110.

10. 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/cgi-bin/direct_frame_top.cgi).

11. Хюбер К.П., Герцберг Г. Константы двоатомных молекул. - М. Мир, 1984. – 366 с.

12. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. - М.: Мир, 1969. - 772 с.

13. Pearse R.W., Gaydon A.G. The identification of molecular spectra. - London: Chapman, 1963. - 562 p.

14. Johims H-W., Schwel M., Baumgärtel H., Leach S. //Chem. Phys., - 2005. - V.215. - P. 263-283.

Стаття надійшла до редакції 29.05.2011

V.V. Stetsovych, M.I. Sukhoviya, M.M. Chavarga, R.O. Fedorko, I.Yu. Minda, I.I. Shafranyosh

Department of Physics, Uzhhorod National University
54 Voloshyn Str., 88000, Uzhhorod, Ukraine

URACIL EMISSION SPECTRUM INITIATED BY SLOW ELECTRONS

By means of a, under the influence of electrons, the emission spectra of uracil molecules are obtained in the wavelength range of 200–500 nm. Over 20 spectral stripes and lines are registered. It is shown that the uracil spectrum is formed by the processes of excitation, ionization with the excitation of the primary molecule, dissociative excitation, dissociative excitation with ionization.

Key words: gas chamber, spectra of uracil molecules, molecular object.

В.В. Стецович, М.И. Суховия, М.М. Чаварга, Р.О. Федорко, И.Ю. Минда, И.И. Шафраньш

Ужгородский национальный университет, 88000, г. Ужгород, ул. Волошина, 54

ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТР УРАЦИЛА, ИНИЦИИРОВАННЫЙ МЕДЛЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

С использованием метода газовой ячейки, под действием электронов, получено эмиссионные спектры молекул урацила в области длин волн 200 - 500 нм. Зарегистрировано более 20 спектральных полос и линий. Показано, что спектр урацила формируют процессы возбуждения, ионизации с возбуждением исходной молекулы, диссоциативного возбуждения, диссоциативного возбуждения с ионизацией.

Ключевые слова: метод газовой ячейки, спектры молекул урацила, молекулярный объект.