

ПЕРЕРІЗИ ДИСОЦІАТИВНОЇ ІОНІЗАЦІЇ В ПРОЦЕСАХ ЗІТКНЕНЬ ЕЛЕКТРОНІВ З МОЛЕКУЛАМИ ТИМІНУ ТА УРАЦИЛУ

М.І. Шафраньoš

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

Мас-спектрометричним методом визначені абсолютні величини та енергетичні залежності перерізів утворення позитивних іонів азотистих основ нуклеїнових кислот – тиміну, урацилу. Показано, що утворення молекулярних іонів є переважаючим процесом (перерізи за порядком величини $\sim 10^{-16}$ см²), що свідчить про стійкість досліджуваних основ НК до електронного удару.

Вступ

Як було показано у попередніх дослідженнях [1-6], при взаємодії електронів з молекулами основ нуклеїнових кислот помітним стає процес дисоціативної іонізації, в результаті якого йде утворення позитивних іонів як вихідних молекул (молекулярних іонів), так і їх фрагментів. Поряд із встановленням можливих схем фрагментації надзвичайно важливим є визначення енергетичних залежностей абсолютних величин перерізів дисоціативної іонізації. На жаль, це питання практично залишається недослідженим [3]. В той же час кількісні характеристики процесу дисоціативної іонізації мають виняткову важливість в осмисленні можливих наслідків дії первинного високо-енергетичного випромінювання на речовину. Відомо, що така дія приводить до появи великої кількості вторинних низько енергетичних електронів [7], які є основними носіями внутріклітинного опромінювання біоструктур.

У даній роботі приведені нові дані про перерізи дисоціативної іонізації електронним ударом молекул азотистих основ нуклеїнових кислот тиміну та урацилу.

Експериментальна установка та методика досліджень

Експеримент базується на методиці пучків електронів та молекул, що перетинаються, яка була успішно

застосована раніше [4].

Пучок досліджуваних молекул отримується за допомогою термічного ефузійного джерела багатоканального типу та системи колімуючих щілин. Препарати для досліджень були виготовлені компанією Sigma-Aldrich (чистота 99%).

Джерелом електронів служила п'ятиелектродна гармата із катодом, виготовленим із торованого вольфраму. Електрони пучка, що пройшли область зіткнень, уловлювалися циліндром Фарадея, який знаходився під негативним потенціалом. Виміри проводилися при силі струму пучка електронів $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ А і енергетичній неоднорідності електронів на пів-висоті їх енергетичного розподілу $\Delta E_{1/2} \sim 0,3$ еВ. Електронна гармата розміщувалася у поздовжньому магнітному полі індукцією $B = 1,2 \cdot 10^{-2}$ Тл.

Калібрування енергетичної шкали електронів здійснювалося за резонансним піком утворення іонів SF₆⁻, енергетичне положення якого визначало нуль шкали.

Іони, що утворилися в області перетину електронного та молекулярного пучків, витягувались електричним полем і направлялися для мас-спектрометричного аналізу за відношенням m/z (m і z – відповідно маса і заряд іона). Для цієї мети був використаний мас-спектрометр із відхиленням іонів на 180°.

Система реєстрації та керування процесом вимірів складалася із таких пристроїв: електронного підсилювача іонного струму, перетворювача

“струм – частота” пучка електронів, блоків ступінчастої розгортки прискорюючого потенціалу електронного пучка, персонального комп’ютера з інтерфейсною картою паралельного вводу/виводу, друкуючого пристрою. Описана система працювала у двох режимах вимірювань струмів іонів та електронів, а саме: при фіксованій енергії електронного пучка (при запису мас-спектрів), або у режимі вимірювань відношень струму іонів до струму електронів при ступінчастому скануванні енергії пучка електронів (при визначенні енергетичної залежності перерізу іонізації).

Експериментальні виміри здійснювалися поетапно: на першому етапі записувались мас-спектри молекул при енергії бомбардуючих електронів 95 еВ та проводилася ідентифікація ліній мас-спектрів; завданням наступного етапу було вивчення енергетичних залежностей парціальних перерізів іонізації, які визначалися як відношення струму іонів, з вибраним відношенням m/z , до струму бомбардуючих електронів. Абсолютні величини парціальних перерізів іонізації визначалися шляхом їх нормування на абсолютні величини повних перерізів іонізації [4-6] наступним чином. Очевидно, що сумарний струм утворених іонів рівний

$$i_{\Sigma} = i_1 + i_2 + \dots + i_n, \quad (1)$$

де i_{Σ} – сумарний іонний струм, i_n – струм іонів певного фрагменту.

З іншого боку:

$$i_{\Sigma} = i_e n \sigma_{\Sigma} l, \quad i_n = i_e n \sigma_n l, \quad (2)$$

де i_e – струм бомбардуючих електронів, n – концентрація молекул в області перетину електронного та молекулярного пучків, l – шлях електронів у молекулярному пучку, σ_{Σ} і σ_n – відповідно повний і парціальний перерізи іонізації. Таким чином, із відношення виразів (1) і (2) слідує

$$\sigma_n = \sigma_{\Sigma} i_n / i_{\Sigma}. \quad (3)$$

Враховуючи, що іонний струм пропорційний площі мас-спектрометричного піку у мас-спектрі, для шуканого

парціального перерізу отримаємо

$$\sigma_n = \sigma_{\Sigma} S_n / \Sigma Si,$$

де S_n – площа n -го – піка у мас-спектрі, ΣSi – сумарна площа усіх піків у мас-спектрі.

Приведені в роботі дані про перерізи утворення позитивних іонів отримані шляхом усереднення результатів п’яти вимірів. Відносні похибки вимірів становлять: 12% - для енергетичних залежностей перерізів іонізації; 21% - для абсолютних величин перерізів іонізації.

Результати досліджень та їх обговорення

Отримані дані про парціальні перерізи утворення іонів найбільш ймовірних фрагментів молекул тиміну, урацилу при енергії бомбардуючих електронів 95 еВ приведені у табл. 1 – табл. 3, де m/z – маса молекулярного фрагменту в атомних одиницях маси; σ – величини перерізів утворення іонних фрагментів молекул.

Аналіз цих таблиць показує, що утворення молекулярних іонів є переважаючим процесом (перерізи за порядком величини 10^{-16} см²), що свідчить про достатню стійкість досліджуваних основ НК до електронного удару. Це дуже значимий факт для таких складних молекул, як тимін та урацил, коли найбільший парціальний переріз іонізації характеризує утворення молекулярного іону. Багато складних молекул не мають стійких молекулярних іонів.

Найбільші перерізи утворення іонних фрагментів характерні для груп: $C_3H_4N_2^+$, $C_4H_5NO^+$, $C_3H_3NO^+$, $C_3H_5N^+$, $C_2H_3N^+$, $C_2H_3N^+$, $C_2H_2N^+$, $CH_2N_2^+$, $C_3H_3O^+$, CO^+ , CNO^+ . Спостерігаються іони піримідинового кільця. Більшість іонних фрагментів молекул характеризуються значно меншими перерізами утворення $\sim(10^{-17}-10^{-18})$ см². Для найбільш інтенсивних та добре розділених мас-спектральних ліній були виміряні енергетичні залежності перерізів утворення іонних фрагментів (див. рис. 1–рис. 2). Як свідчать приведені дані, енергетичні залежності перерізів утворення молекулярних іонів, в загальних рисах (пороги іонізації, енергії максимумів),

подібні до енергетичних залежностей повних перерізів іонізації [4-6]. Натомість, для заряджених фрагментів молекул енергетичні пороги їх утворення та положення максимальних перерізів зсуваються в область більш високих енергій.

Таблиця 1
Абсолютні величини перерізів утворення позитивних іонів молекул тиміну та їх фрагментів при енергії електронів 95 еВ

m/z	Іони	$\sigma, 10^{-16} \text{см}^2$
126	$C_5H_6N_2O_2^+$	2,5
83	$C_4H_5NO^+$	0,4
81	$C_4H_3NO^+$	0,23
70	$C_2NO_2^+; C_3H_4NO^+$	0,63
69	$C_3H_3NO^+$	0,25
56	$C_2H_2NO^+; HNO^+$	0,3
55	$C_2H_3N_2^+; C_3H_3O^+;$ $C_3H_5N; C_2^+$	1,1
53	$C_3H_3N^+$	0,23
52	$C_3H_2N^+$	0,43
43	$CHNO^+$	0,33
42	$CNO^+; CN_2H_2^+$	0,5
41	$C_2H_3N^+; CHN_2^+$	0,35
40	$C_3H_4^+; C_2NH_2^+$	0,45
39	$C_3H_3^+; C_2NH^+$	1,0
38	$C_3H_2^+; C_2^+N$	0,55
37	C_3H^+	0,6
29	COH^+	0,23
28	$CO^+; CH_2N^+$	1,0
27	$C_2H_3^+$	0,2
26	$C_2H_2^+$	0,13
18	H_2O^+	0,23
17	OH^+	0,17
16	O^+	0,2

Таблиця 2
Абсолютні величини перерізів утворення позитивних іонів молекул урацилу та їх фрагментів при енергії електронів 95 еВ

m/z	Іони	$\sigma, 10^{-16} \text{см}^2$
112	$C_4H_4N_2O_2^+$	2,69
96	$C_4H_4N_2O^+$	0,14
83	$C_3H_3N_2O^+$	0,34
70	$C_3H_4NO^+$	0,28
69	$C_3H_3NO^+$	1,14
68	$C_3H_2NO^+; C_4H_4O^+$	0,59
56	$C_2H_2NO^+; C_3H_4O^+$	0,18
42	$CNO^+; C_2H_2O^+;$ $CH_2N_2^+$	0,99
41	$CHN_2^+; C_2H_3N^+$	0,34
40	$C_2H_2N^+; CN_2^+$	0,30
28	CO^+	0,53
18	H_2O^+	0,20

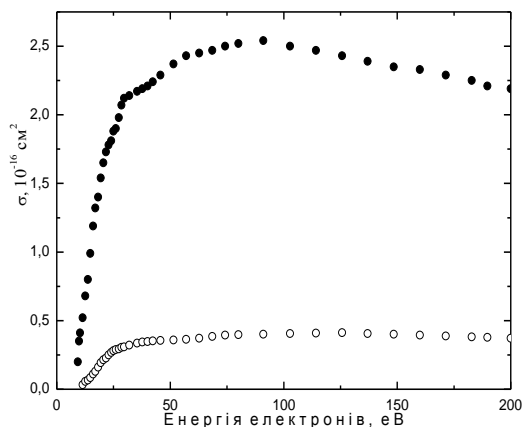


Рис. 1. Залежність абсолютної величини перерізу утворення позитивних іонів тиміну від енергії електронів: \circ – молекулярний іон; \bullet – іонний фрагмент $C_4H_5NO^+$ ($m/z = 83$).

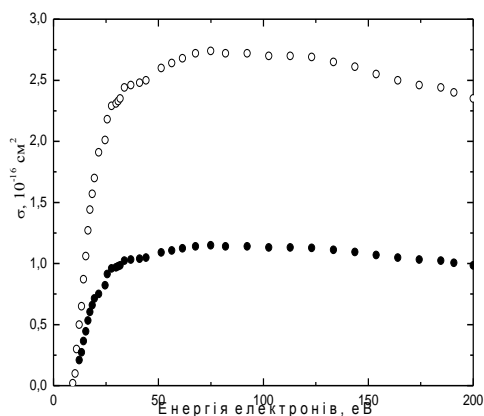


Рис. 3. Залежність абсолютної величини перерізу утворення позитивних іонів урацилу від енергії електронів: \circ – молекулярний іон; \bullet – іонний фрагмент $C_3H_3NO^+$ ($m/z = 69$).

Одночасно з нами дослідження процесів утворення позитивних іонів урацилу проводилися авторами роботи [3]. Порівняння наших даних і роботи [3] приведено в табл. 4, з якої видно, що результат авторів [3] завищений. Слід мати на увазі, що результати експерименту [3] були пронормовані на дані теоретичних розрахунків, виконаних у рамках напівкласичного формалізму Дойча-Мерка [8, 9], в основі якого лежить наближення Бете [10, 11]. Таким чином, по суті табл. 4 відображає рівень узгодженості наших і розрахункових даних. Загальновідомо [12 - 14], що наближення Бете дає завищені величини перерізів зіткнень в області малих енергій.

Абсолютні величини перерізів утворення позитивних іонів молекул урацилу при енергії електронів 95 еВ в одиницях 10^{-16} см^2

m/z	Іони	Дана робота	Виміри [3]
112	$C_4H_4N_2O_2^+$	2.7	4,5
69	$C_3H_3NO^+$	1.1	2,3
42	CNO^+ $C_2H_2O^+$ $CH_2N_2^+$	1.0	2,0
	Сума всіх фрагментів	10	16,2

Висновки

Експериментально визначено парціальні перерізи утворення позитивних іонів тиміну та урацилу. Встановлено, що утворення молекулярних іонів є переважаючим процесом (перерізи за порядком величини 10^{-16} см^2), що свідчить про достатню стійкість азотистих основ нуклеїнових кислот до електронного удару.

Найбільші перерізи утворення іонних фрагментів характерні для груп: $C_3H_4N_2^+$, $C_4H_5NO^+$, $C_3H_3NO^+$, $C_3H_5N^+$, $C_2H_3N^+$, $C_2H_3N^+$, $C_2H_2N^+$, $CH_2N_2^+$, $C_3H_3O^+$, CO^+ , CNO^+ . Виміряні енергетичні залежності перерізів утворення іонних фрагментів.

Література

1. IST Standard Reference Database. Webpage (<http://webbook.nist.gov/chemistry>).
2. 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).
3. Feil S., Gluch K., Matt-Leuber S., Scheier P., Limtrakul J., Probst M., Deutsh H., Becker K., Stamatovic A. and Mark T.D. Partial cross sections positive and negative ion formation following electron impact on uracil // J. Phys. B. 2004, v. 37. P. 3013–3020.
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., 2006. – V.39. – P. 4155- 4162.
5. Шафраньош И.И., Суховия М.И., Шафраньош М.И., Шимон Л.Л. Процессы образования положительных и отрицательных ионов молекул тимина, инициируемые медленными

- электронами // ЖТФ. – 2008. – Т.78. Вып.12. – С. 7-11.
6. 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 // XXV ICPEAC, Book of Abstr. – Freiburg (Germany), 2007. – P. Fr 110.
 7. 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 -- I. physical and physicochemical aspects // Radiat. Phys. Chem. 1998. V. 51. P. 229-243.-555.
 8. Deutsch H. Calculated cross sections for the multiple ionization of neon and silicon atoms by electron impact / H. Deutsch, K. Becker, S. Matt, T. D. Märk // Plasma Phys. Control. Fusion. - 1998. - V. 40. - P. 1721-1727.
 9. Deutsch H. A detailed comparison of calculated and measured electron-impact ionization cross sections of atoms using the Deutsch–Mark (DM) formalism / H. Deutsch, P. Scheier, S. Matt-Leubner, K. Becker, T.D. Märk // International Journal of Mass Spectrometry. - 2005. - V. 243. - P. 215–221.
 10. Бете Г. Квантовая механика / Ганс Альбрехт Бете; пер. с англ. В.П. Скворцова. – Москва: – Мир, 1965. – 334 с.
 11. Inokuti Mitio. Total Cross Sections for Inelastic Scattering of Charged Particles by Atoms and Molecules. I. A Sum Rule for the Bethe Cross Sections and Its Application to the Helium Atom / Mitio Inokuti, Kim Yong-Ki, L. Robert Platzman // Phys. Rev. A. – 1967. – V.164. – P. 55 – 61.
 12. Inokuti Mitio. Oscillator-strength moments, stopping powers, and total inelastic-scattering cross sections of all atoms through strontium / Mitio Inokuti, J.L. Dehmer, T. Baer , J.D. Hanson // Phys. Rev. A. – 1981. – V. 23. – P. 95–109.
 13. Зон Б.А. Логарифмические точные сечения рассеяния быстрых электронов на атомах / Б.А. Зон, В.Б.Зон // ЖТФ. – 2007. – Т. 77. – С. 38–41.
 14. Мотт Н. Теория атомных столкновений / Н. Мотт и Г. Меси: пер. с англ. Е.Е. Микитина. – М.: Мир, 1969. – 756 с.

CROSS-SECTIONS FOR DISSOCIATIVE IONIZATION IN THE PROCESSES OF ELECTRON COLLISIONS WITH THYMINE AND URACIL MOLECULES

M.I. Shafranyosh

Uzhhorod State University, 88000, Uzhhorod, Voloshin st. 54

The absolute values and energy dependences of cross-sections of formation of positive ions of nucleic acid bases – thymine, uracil were determined using mass spectrometric method. It is shown that formation of molecular ions is a prevailing process (cross-sections are after the order of size 10^{-16} cm²) which testifies to sufficient firmness of the explored bases of NK to the electron impact.

СЕЧЕНИЯ ДИССОЦИАТИВНОЙ ИОНИЗАЦИИ В ПРОЦЕССАХ СТОЛКНОВЕНИЙ ЭЛЕКТРОНОВ С МОЛЕКУЛАМИ ТИМИНА И УРАЦИЛА

М.И. Шафраньош

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

Масс-спектрометрическим методом определены абсолютные величины и энергетические зависимости эффективных сечений образования положительных ионов оснований нуклеиновых кислот – тимина, урацила. Показано, что образование молекулярных ионов является преобладающим процессом (сечения по порядку величины $\sim 10^{-16}$ см²). Это свидетельствует об устойчивости оснований НК к электронному удару.