

УДК 539.186.2

В.В. Звенигородський

Інститут електронної фізики НАН України, 88017, Ужгород, вул. Університетська, 21

e-mail: talium1@yandex.ru

## ЗБУДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОННИМ УДАРОМ МОЛЕКУЛ АДЕНІНУ, ТИМІНУ ТА УРАЦИЛУ У ГАЗОВІЙ ФАЗІ

У статті представлено результати зі збудження молекул аденіну, тиміну та урацилу повільними електронами. З використанням паронаповненої комірки виміряно спектри випромінювання молекул в області спектру 270—500 нм та оптичні функції збудження найбільш інтенсивних смуг випромінювання від порогу збудження до енергії 120 еВ.

**Ключові слова:** електрон, молекула, збудження, іонізація, фрагментація, аденін, тимін, урацил.

### Вступ

Основи ДНК та РНК, які є однією з фундаментальних основ життя, широко вивчаються, як експериментально, так і теоретично протягом останніх 30 років. В першу чергу увага приділяється встановленню механізмів процесів, які призводять до ушкодження макро- та мікроструктури цих молекул. Часто проблема зводиться до базових елементів ДНК і РНК. Якими є, в тому числі аденін, тимін та урацил.

Дослідження молекул основ ДНК у газовій фазі дозволяє виключити сольватаційні ефекти, які можуть впливати на конформаційну стабільність молекули. Одними з найбільш важливих елементарних процесів, які відбуваються в багатоатомних молекулах при взаємодії з повільними електронами, є процеси збудження та іонізації, що супроводжуються випромінюванням молекулярних смуг молекули та її фрагментів. У складних молекулах переходи, які пов'язані зі зміною обертальних станів, важко виділити, тому здебільшого можливо говорити тільки про електронно-коливні рівні.

У простих молекулах, які мають порівняно невелику кількість коливних ступенів свободи, ми спостерігаємо коливну структуру, спричинену електронними переходами, розділену окремими максимумами, що відповідають переходам між різними комбінуючими

коливними станами верхнього та нижнього рівнів енергії. У складних молекулах коливні рівні розташовуються настільки близько один до одного, що практично неможливо розділити окремі переходи між рівнями. Коливна структура електронних переходів розмивається і спостережувана загальна смуга стає достатньо широкою.

Використання моноенергетичних пучків електронів контрольованої енергії для збудження складних молекул у газовій фазі дозволяє отримати інформацію про положення та структуру енергетичних рівнів і оцінити відносну імовірність їх збудження. Дослідження флуоресценції та енергетичної залежності інтенсивності електронного збудження синглетних станів дає інформацію про ефективність перетворення складними молекулами енергії електронів у випромінювання. Метою роботи було вивчити спектри випромінювання та ідентифікувати механізми збудження окремих смуг випромінювання молекул аденіну, тиміну та урацилу в газовій фазі при їх збудженні електронами низьких енергій.

### Методика та техніка досліджень

Для дослідження процесів збудження молекул аденіну, тиміну та урацилу нами було використано модернізовану під дану задачу автоматизовану експериментальну установку, блок-схему якої наведено на рис. 1.

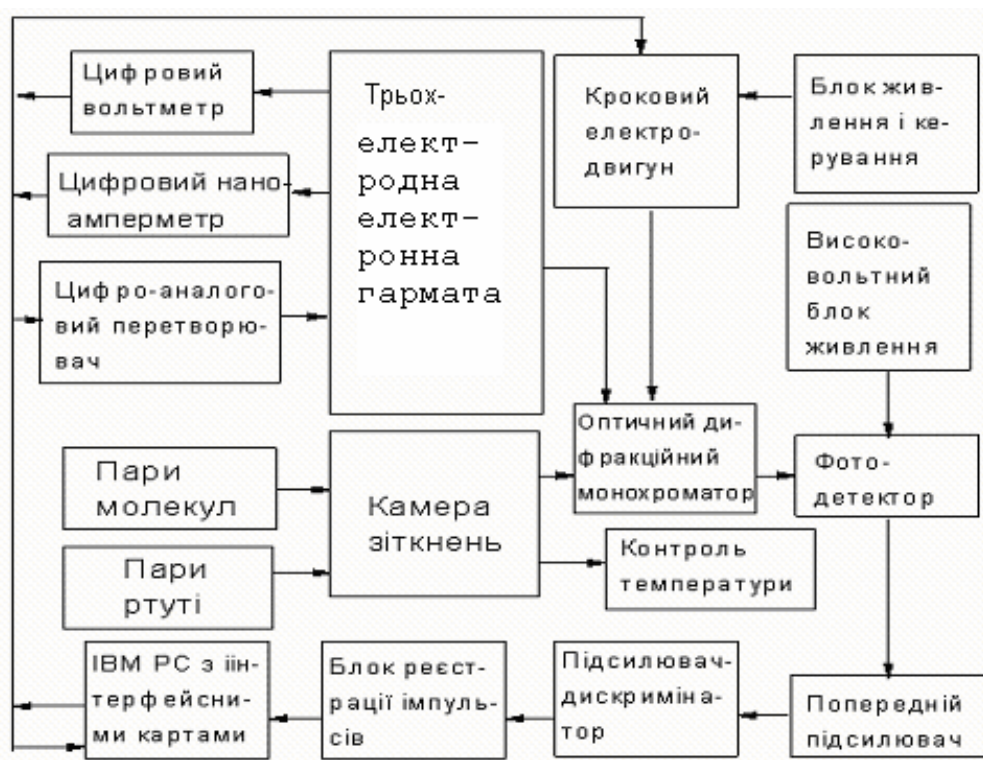


Рис. 1. Блок-схема експериментальної установки.

Детальний опис базового варіанта установки, а також методики досліджень дано в [1, 2]. Виміри проводились оптичним методом з використанням паронаповненої комірки, в якій створювалася необхідна концентрація досліджуваних молекул у газовій фазі в зоні їх взаємодії з електронами. Пучок електронів в інтервалі енергій 1–120 еВ формувалася за допомогою трьохелектродної електронної гармати. Електронний пучок діаметром  $\sim 1,5$  мм проходив паронаповнену комірку (камеру зіткнень) і детектувався глибоким циліндром Фарадея. Стабільність струму електронів, що пройшли камеру зіткнень, не гірша за 3%. Моноенергетичність електронного пучка — напівширина максимуму продиференційованої вольтамперної характеристики складала 500 меВ при величині струму 7–10 мкА. Енергія електронів у інтервалі 1–120 еВ сканувалася з кроком 400 та 150 меВ. Спектри випромінювання вимірювалися в діапазоні 270–500 нм з кроком 0,814 нм при енергіях 15–100 еВ. Необхідні потенціали живлення на електроди

електронної гармати подавалися від високостабільних джерел постійного струму з низьким рівнем пульсацій (менше 0,5 мВ). Прискорюючий потенціал, який задає енергію електронів, формувалася 12-розрядним цифро-аналоговим перетворювачем (ЦАП), що керується комп'ютером за допомогою розробленої нами програми.

Основний вузол експериментальної установки розміщено в циліндричній високовакуумній металічній камері, яку виготовлено з нержавіючої немагнітної сталі X18H10T, внутрішнім діаметром 150 мм і заввишки 300 мм. При досягненні тиску  $\sim 10^{-5}$  Торр камера та резервуар з досліджуваними молекулами прогрівалися протягом 20–30 годин при температурах 100–120°C, після чого тиск залишкових газів всередині вакуумної камери складав  $\sim 10^{-6}$  Торр.

Детектування оптичного випромінювання в області спектра 270–500 нм, яке виділяється дифракційним монохроматором МДР-2 з решіткою 1200 штрихів на міліметр (обернена дисперсія 2 нм/мм), здійснювалось фотоелектронним помножувачем ФЕУ-106. Однофотоелектронні

імпульси фотоелектронного помножувача попередньо підсилювалися і формувалися підсилювачем-дискримінатором та реєструвалися лічильником імпульсів інтерфейсної карти у персональному комп'ютері. Виміряні цифровими приладами значення прискорюючого потенціалу та струму збуджуючого електронного пучка також вводилося в IBM PC через інтерфейсні карти дискретного вводу-виводу. ЦАП, який використовується нами, забезпечує сканування енергії електронів в інтервалі від 0 до 10 еВ з кроком від 2,5 до 500 меВ. У разі вимірів енергетичних залежностей у широкому діапазоні енергій використовувався стабілізатор постійного струму П4105 (0—600 В), який керувався за допомогою ЦАП. Спеціальна прикладна програма [1] за попередньо заданими параметрами — діапазон енергій, крок по енергії, експозиція виміру при кожній фіксованій енергії, кількість циклів вимірів — автоматично виконувала повний цикл виміру енергетичної залежності ефективності збудження спектральної смуги або лінії. При цьому постійно здійснювався контроль і реєстрація всіх параметрів експерименту. Програма забезпечувала оперативну обробку поточних даних для їх виводу на монітор у графічному та цифровому вигляді в режимі реального часу.

Для коректної інтерпретації отриманих вимірів суттєвою є проблема калібрування енергетичної шкали пучка збуджуючих електронів. У наших експериментах калібрування здійснювалося за зміщенням вольтамперної характеристики електронного струму на колекторі. Для цього перед кожним виміром ретельно досліджувалися вольтамперні характеристики електронної гармати у різних режимах роботи. Диференціюванням цих характеристик отримано розподіл електронів за енергіями (моноенергетичність пучка) і визначено контактну різницю потенціалів.

Вимірювання спектрів випромінювання та оптичних функцій збудження (ОФЗ) спектральних смуг досліджуваних молекул здійснювалося з використанням паронаповненої комірки — камери зіткнень, в

якій створювалася концентрація молекул  $\sim 10^{13}$  см $^{-3}$ , при якій ще відсутні подвійні співударяння електронів з молекулами. Така концентрація досягалася нагріванням контейнера з кварцовою ампулою, в якій містилася досліджувана речовина у порошкоподібній фракції, до температури 115—130°C. Для запобігання конденсації молекул на електродах монохроматора, стінках і кварцовому віконці комірки, їх температура підтримувалася на 20—30°C вищою за температуру контейнера з речовиною.

### Результати та їх обговорення

Нами були виміряні спектри випромінювання молекул аденіну, тиміну та урацилу в області 270—500 нм при різних енергіях бомбардуючих електронів.

На рис. 2 наведено спектри випромінювання молекули аденіну при збудженні її електронами з енергією 15, 30, 50, 70 та 100 еВ.

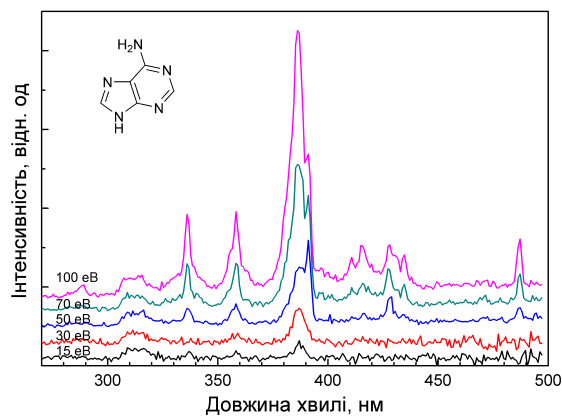


Рис. 2. Спектри випромінювання молекули аденіну при різних енергіях електронів.

У наведених спектрах не враховано спектральну чутливість фотоелектронного помножувача та пропускання монохроматора, але віднято фон підсвічування. Як видно, спектр має достатньо складну структуру. Нами зареєстровано дев'ять смуг випромінювання з максимумами при 289, 309—315, 336, 358, 386, 392, 410—415, 428—434 та 487 нм.

На рис. 3 наведено спектри випромінювання тиміну та урацилу, виміряні

при енергії електронів 70 еВ. Схожість спектрів очевидно пов'язана з подібністю молекул і фрагментів, які утворюються в результаті взаємодії вказаних молекул з електронами. В той же час спостерігаються і деякі відмінності в спектрах випромінювання цих молекул, а саме в спектрі урацилу, на відміну від тиміну, наявні смуги при 439, 455 та 473 нм.

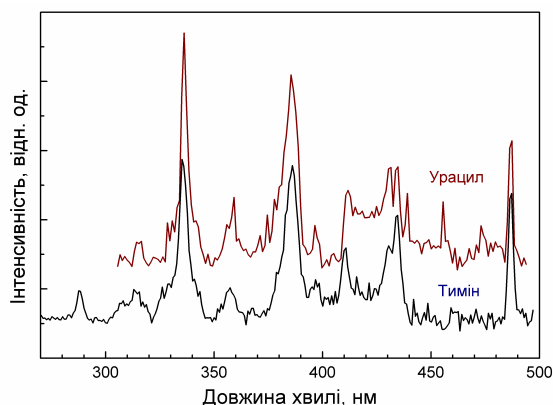


Рис. 3. Спектри випромінювання молекул тиміну та урацилу при енергії електронів 70 Ев.

Нами також виміряні ОФЗ найбільш інтенсивних смуг випромінювання даних молекул в області енергій 1—120 еВ з кроком по енергії 0,4 еВ, а припорогові ділянки (0—45 еВ) вимірювалися з кроком по енергії 0,15 еВ. Деякі з ОФЗ наведено на рис. 4. Більшість енергетичних залежностей ефективного перерізу збудження вказаних смуг мають не зовсім чітко виражені пороги близько 20, 27 та 35 еВ, відповідно, та плавний ріст до широкого максимуму в області 80—120 еВ.

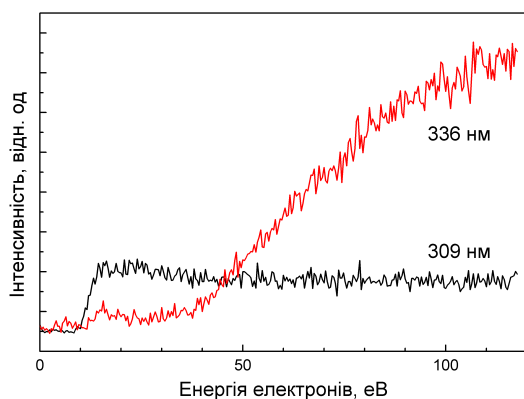


Рис. 4. Оптичні функції збудження для двох різних смуг випромінювання молекули аденіну.

На ОФЗ аденіну для смуги з довжиною хвилі  $\sim 309$  нм спостерігається чітко виражений поріг збудження при енергії  $\sim 9$  еВ, а для смуги 386 нм поріг не настільки чіткий і знаходиться при енергії  $\sim 37$  еВ.

Найбільш інтенсивна смуга випромінювання молекули аденіну з максимумом при 386 нм, а також смуга з максимумом при 392 нм можуть бути результатом випромінювання переходів  $B^2\Sigma - A^2\Pi$  (CN) та  $\Delta^2 - ^2\Pi$  (CNC). У смугах з максимумами при 336 та 358 нм імовірно випромінювання переходів  $^3\Pi_u - ^3\Sigma_g^-$  (NCN) та  $\tilde{A} - X$  (HNCN). У смугах з максимумами при 336 та 392 нм імовірно випромінювання переходів  $C^3\Pi_u - B^3\Pi_u$  ( $N_2$ ) та  $B^2Y - X^2\Pi$  ( $N_2^+$ ), відповідно. У смугі з максимумом при 434 нм імовірно випромінювання переходів  $A^2\Delta - X^2\Pi$  (CH) та  $\tilde{A} - \tilde{X}$  ( $N_2CH_2$ ) [3, 4, 5].

## Висновки

У результаті проведених комплексних вимірів отримано спектри випромінювання молекул аденіну, тиміну та урацилу при збудженні електронами низьких енергій. Вперше виміряно ОФЗ деяких смуг випромінювання, що дозволило отримати нові дані про процеси, які відбуваються в досліджуваних молекулах при взаємодії з повільними електронами. Отримані результати можуть бути корисними при подальших дослідженнях процесів взаємодії заряджених частинок зі складними органічними молекулами. Вони мають прикладне значення та наближають нас до розуміння процесів, які відбуваються в живих клітинах при взаємодії їх з повільними електронами.

Автор роботи висловлює щире подяку академіку НАН України О.Б. Шпенику та старшому науковому співробітнику М.М. Ердеві за допомогу в постановці експерименту та інтерпретації отриманих результатів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Erdevdy N.M, Shpenik O.B. and Vuks-tich V.S. Precision measurements of optical excitation function for the mercury atom // *Opt. Spectrosc.* – 2003. – 95(4). – P. 529.
2. Shpenik O.B., Erdevdy N.M., Vuks-tich V.S. Electron excitation of mercury atom spectral lines at meV resolution // *Radiation Physics and Chemistry.* – 2003. – V.68. – P.281.
3. Скубенич В.В., Запесочный И.П. Возбуждение двухатомных молекул при столкновениях с моноэнергетическими электронами // *Химия высоких энергий.* – 1975. – Т.9. – №5. – С. 387.
4. Коваль А.Т., Коппе В.Т., Фогель Я.М. Спектры испускания разреженных молекулярных газов, возбужденных быстрыми электронами // *Космические исследования.* – 1996. – Т.IV. – Вып.1. – С. 74.
5. Коппе В.Т., Данилевский Н.П. и Коваль А.Г. Изучение возбуждения молекулы N<sub>2</sub>O электронным ударом // *Опт. и спектр.* – 1975. – Т.39. – С. 798.

Стаття надійшла до редакції 30.05.2011

V.V. Zvenigorodsky

Institute of Electron Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci.  
21 Universitetska Str., 88017, Uzhhorod, Ukraine

## ELECTRON IMPACT EXCITATION OF GAS-PHASE ADENINE, THYMINE AND URACIL MOLECULES

Here we report on results of the adenine, thymine and uracil molecules excitation by slow electrons. We have studied the emission spectrum in the 270–500 nm region and measured the optical excitation functions at maximum and at the edge emission spectrum.

**Key words:** electron, molecule, excitation, ionization, fragmentation, adenine, thymine, uracil.

В.В. Звенигородский

Институт электронной физики НАН Украины  
Университетская ул., 21, Ужгород, 88017, Украина

## ВОЗБУЖДЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ МОЛЕКУЛ АДЕНИНА, ТИМИНА И УРАЦИЛА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

В статье представлены результаты по возбуждению молекул аденина, тимина и урацила медленными электронами. С использованием паронаполненной ячейки измерены спектры излучения молекул в области спектра 270–500 нм, а также оптические функции возбуждения наиболее интенсивных полос излучения.

**Ключевые слова:** электрон, молекула, возбуждение, ионизация, фрагментация, аденин, тимин, урацил.