

## Збудження та іонізація аденіну електронним ударом

М. І. Суховія\*, Є. І. Вошепинець, М. І. Шафраньош, Л. Л. Шимон

Ужгородський державний університет,  
294000 Ужгород, вул. Горького, 46

*Досліджено процеси збудження, іонізації та дисоціації молекул аденіну в газовій фазі, спричинені електронним ударом у діапазоні енергій від 0 до 300 еВ. Експерименти здійснювали методом електронного та молекулярного пучків, що перетинаються, з фотоелектричною реєстрацією випромінювання. Спектри люмінесценції аденіну і продуктів його дисоціативного збудження отримано в області від 200 до 600 нм. Виміряно функції збудження та іонізації молекул. Аналіз функцій збудження показав наявність інтеркомбінаційних переходів з утворенням триплетних метастабільних станів.*

Дослідження процесів, що відбуваються в біологічно важливих молекулах під дією повільних (0—100 еВ) електронів, становить інтерес не тільки при вивченні механізмів радіаційних пошкоджень, але і для з'ясування ролі метастабільних збуджених станів у первинних стадіях біологічних процесів [1, 2]. У роботі [3] описано результати наших експериментів, в яких проаналізована взаємодія низькоенергетичних електронів з молекулами піримідинових азотистих основ нуклеїнових кислот. Дане повідомлення присвячене дослідженню процесів збудження та іонізації молекул пуринової основи — аденіну.

Застосовано метод пучків, що перетинаються, — електронного і молекулярного. Експериментальна установка складалася з наступних основних частин: джерел молекулярного та електронного пучків, камери зіткнень, системи детектування фотонів та іонів, системи вакуумної відкачки. Отримання зразків у газоподібному стані дає змогу досліджувати процеси, які реалізуються за прямим механізмом, тобто завдяки поглинанню енергії самими молекулами. В досліді використано препарати аденіну фірми «Reanal» (Угорщина). Удосконалення в методиці порівняно з роботою [3] стосувалися, в першу чергу, способів формування пучків. У цих експериментах молекулярний пучок утворювався за допомогою спеціально сконструйованого мікроканального формувача, який мав 100 мікроотворів діаметром 0,1 мм. Така система забезпечувала кут розходження пучка не більшим за 5°. Тигель з препаратом нагрівався до температури 343 К. Джерелом пучка монокінетичних електронів була п'ятиелектродна електронна гармата з оксидним катодом. Залежно від завдань експерименту енергію електронів змінювали в межах від 0 до 300 еВ. Густина струму електронного пучка становила 3 мА/см<sup>2</sup> при енергетичній неоднорідності

\*Correspondence address.

0,7 еВ. Для реєстрації випромінювання збуджених молекул використано спектрофотометр, до складу якого входили монохроматор, фотопомножувач і система підсилення та підрахунку фотоімпульсів. Молекулярні іони реєстрували в аналоговому режимі. Колектором іонів служив циліндр Фарадея з осьовим електродом (зондом), на який подавався негативний потенціал (до 25 В).

В результаті проведених експериментів були отримані спектри випромінювання (люмінесценції) аденіну, а також залежності ефективних перерізів збудження та іонізації молекул від енергії електронів.

У спектральній області від 200 до 600 нм виявлено шість широких молекулярних смуг, інтенсивності і форми яких залежали від енергії електронів. На рис. 1 наведено спектр випромінювання аденіну, отриманий

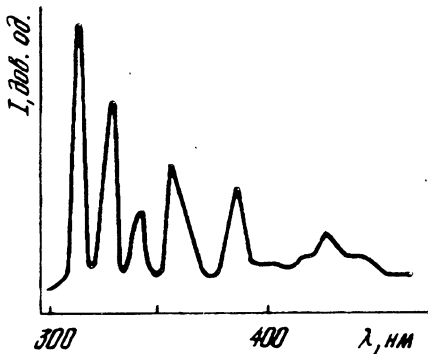


Рис. 1. Спектр випромінювання аденіну при енергії електронів 100 еВ

при енергії налітаючих електронів 100 еВ. Як видно, більшість спектральних смуг знаходиться в ультрафіолетовій області. Найінтенсивніші смуги — короткохвильові з максимумами при 308 і 327 нм. Інші смуги мають максимумами при наступних довжинах хвиль: 338; 354; 388; 435 (нм). Подібний спектр люмінесценції свідчить про те, що в молекулах, крім прямого збудження, мають місце процеси фрагментації та дисоціативного збудження. Імовірність того чи іншого процесу можна оцінити за допомогою ефективного перерізу  $Q$  даного процесу.

Значення перерізів збудження знаходили із співвідношення  $Q = I/i_e$ , де  $I$  — відносна інтенсивність випромінювання молекулярної смуги в максимумі;  $i_e$  — сила струму електронного пучка.

Ми експериментально визначили відносні перерізи збудження для всіх спектральних смуг в області енергій електронів від 0 до 300 еВ з кроком 0,5—5 еВ. Приклади енергетичних залежностей перерізів (функцію збудження) показано на рис. 2. Видно, що функції збудження характеризуються різким підйомом біля порогових значень енергії та мають чітко виражений один максимум. Для смуги з  $\lambda_{\max} = 435$  нм функція збудження досягає максимуму вже при енергії електронів 4 еВ з наступним швидким спадом.

На рис. 2 наведено також енергетичну залежність відносного перерізу іонізації (функція іонізації) молекул аденіну. Переріз іонізації знаходили із співвідношення:  $Q = I_i/i_e$ , де  $I_i$  — сила струму іонів;  $i_e$  — сила струму електронного пучка. Функція іонізації аденіну має максимум для енергії електронів 68 еВ при пороговому значенні 9 еВ, що відповідає першому потенціалу іонізації системи  $\pi$ -електронів молекули.

Повна розшифровка спектрів випромінювання молекул аденіну, збуджуваних електронним ударом, і аналіз усіх можливих продуктів дисоціації є завданням, яке потребує застосування різноманітних методів. Проте, базуючись на описаному в цьому повідомленні і в роботі [3] експериментальному матеріалі та врахувавши дані про електронні спектри молекул і і

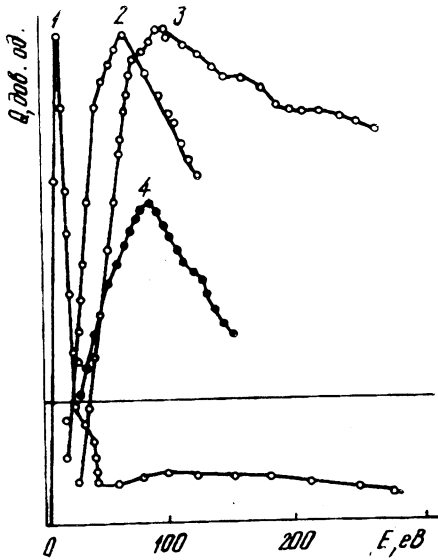


Рис. 2. Функції збудження молекулярних смуг з максимумами при 435 (1); 308 (2); 354 нм (3); 4 — функція іонізації аденіну

енергії зв'язку [4, 5], можна вважати коректною наступну ідентифікацію. Відомо [6], що залежності Фано в наближенні Бете — Борна дозволяють оцінити, за рахунок яких саме переходів: оптично дозволених чи заборонених збуджується молекулярна система. Здійснений нами якісний аналіз показав, що спектральна смуга з максимумом при 435 нм відповідає складному (обмінному за спіном) характеру взаємодії з електронами. Тобто має місце інтеркомбінаційний перехід типу  $S_0 \rightarrow T_1$  з випромінюванням через триплетний стан. Найінтенсивніша смуга в спектрі з максимумом у короткохвильовій області ( $\lambda_{\max} = 308$  нм), очевидно, відповідає збудженню  $\pi$ -електронів молекул аденіну. Інші смуги в спектрах аденіну виникають за рахунок свічення фрагментів молекул. Зокрема, за появу смуг з  $\lambda_{\max} = 338$  нм і  $\lambda_{\max} = 354$  нм може відповідати збудження груп NCN (перехід  ${}^3\Pi_u - {}^3\Sigma_g^-$ ) і HNCH (перехід  $A-X$ ). Свічення групи CN спостерігається в області біля 380 нм (перехід  $B^2\Sigma - A^2\Pi$ ). У цій же області випромінює фрагмент CNC (перехід  $\Delta^2 - {}^2\Pi$ ). У формування даної смуги може робити внесок і група  $NH_2$ , оскільки енергія зв'язку бокових груп з циклічними структурами невелика ( $\approx 4$  eВ). Збудження іонізованого фрагмента  $CN^+$  призводить до випромінювання при 327 нм. Широка спектральна смуга з максимумом при 435 нм, імовірно, відображає суперпозицію кількох процесів. Крім інтеркомбінаційних переходів, тут можливе збудження груп CH (перехід  $A^2\Delta - X^2\Pi$ ),  $N_2CH_2$  (перехід  $A-X$ ).

Таким чином, під дією електронного удару в молекулах нуклеотидної основи відбуваються різні фізичні процеси: збудження синглетних і триплетних станів молекул, фрагментація, дисоціативне збудження та іонізація.

Результати, отримані в експериментах з модельними системами — пуриновими та піримідиновими нуклеотидними основами, — дозволяють зрозуміти процеси, які відбуваються *in vivo* у живій клітині. На сьогодні це набуває особливого значення, оскільки ряд довгоживучих радіонуклідів, які знаходяться в навколишньому середовищі і можуть потрапити до клітин організму, є  $\beta$ -випромінювачами з широким енергетичним спектром. Не виключено, що розглянуті вище процеси можуть також стосуватися і такої унікальної проблеми, як абіогенний синтез нуклеотидів під впливом  $\beta$ -складової космічного випромінювання.

М. И. Суховия, Е. И. Вощепинец, М. И. Шафраньош, Л. Л. Шимон

Возбуждение и ионизация аденина электронным ударом

Резюме

Исследованы процессы возбуждения, ионизации и диссоциации молекул аденина в газовой фазе, вызванные электронным ударом в диапазоне энергий от 0 до 300 эВ. Эксперименты проводили методом пересекающихся электронного и молекулярного пучков с фотоэлектрической регистрацией излучения. Спектры люминесценции аденина и продуктов его диссоциативного возбуждения получены в области от 200 до 600 нм. Измерены функции возбуждения и ионизации молекул. Анализ функций возбуждения показал наличие интеркомбинационных переходов с образованием триплетных метастабильных состояний.

M. I. Sukhoviya, E. I. Voshchepinets, M. I. Shafranyosh, L. L. Shimon

Electron-impact excitation and ionization of the adenine

Summary

Electron-impact excitation, ionization and dissociation of gas-phase adenine were studied in the energy range of 0 to 300 eV. Investigations were carried out by a crossed electron and molecular beam method with photoelectric registration of radiation. The luminescence spectra of adenine and its dissociative excitation products were obtained within the region of 200 to 600 nm. Excitation and ionization functions for molecules in question were measured. The analysis of the functions showed the presence of the intersystem crossing with the formation of the triplet metastable states.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Kupperman A., Raff L. M. Excited states produced by low energy electrons // Phys. processes in radiat. biol. / Ed. G. G. Augenstein.— New York: Acad. press, 1964.—P. 161—182.
2. Fielden E. M., Lillicrap S. C. Excited states and energy transfer in biomolecular systems // Curr. Top. Radiat. Res.—1974.—7.—P. 138—180.
3. Суховия М. И., Славик В. Н., Шафраньош И. И., Шимон, Л. Л. Особенности взаимодействия молекул оснований нуклеиновых кислот с электронами малых энергий // Биополимеры и клетка.—1991.—7, № 6.—С. 77—82.
4. Pearse R. W., Gaudon A. G. The identification of molecular spectra.— London: Chapman, 1963.—562 p.
5. Гурвич Л. В., Карачевцев Г. В., Кондратьев В. Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону.—М.: Наука, 1974.—351 с.
6. Fano U. Collective effects in absorption of energy from ionising radiation // Comparative effects of radiation.— New York: Wiley, 1961.—P. 14—21.

УДК 577.2:539.196

Надійшла до редакції 25.07.95