

УДК 547.854, 537.53

PACS 87.15.-v, 78.45.+h

DOI: 10.24144/2415-8038.2016.40.138-141

І.І. Шафраньoš, І.Є. Митропольський, В.В. Кузьма, Ю.Ю. Свіда,
М.І. Суховія

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

e-mail: ivanshafr@gmail.com

СВІЧЕННЯ МОЛЕКУЛ УРАЦИЛУ НА ПОВЕРХНІ ПІД ДІЄЮ ПУЧКА ЕЛЕКТРОНІВ

Вперше методом електрон-фотонної спектроскопії (ЕФС) отримано спектр свічення молекул азотистої основи нуклеїнових кислот (НК) урацилу, адсорбованих на поверхні твердого тіла, під дією пучка електронів з енергією 600 еВ. В інтервалі 200 – 800 нм виявлено три молекулярні смуги з максимумами при $\lambda \sim 335$ нм, $\lambda \sim 435$ нм і $\lambda \sim 495$ нм. Представляється, що механізми формування цих смуг обумовленні збудженням π – електронів молекули урацилу з основного стану S_0 у збуджені синглетні S_n та триплетні T_n стани з їх подальшою дезактивацією та радіаційним розпадом.

Ключові слова: електрон-фотонна спектроскопія, електронний пучок, поверхня, урацил, спектральні смуги.

Вступ

Функцію розривів ковалентних зв'язків у первинній структурі НК виконують вторинні електрони, які утворюються у значній кількості при проходженні крізь біоструктури потоку високоенергетичного випромінювання (α , β , γ – променів або важких іонів). Більшість вторинних електронів є повільними: з енергіями від часток до десятків еВ. Саме вони на молекулярному рівні деструктивно змінюють НК, елементарними компонентами яких є азотисті основи урацил, тимін, цитозин, аденін, гуанін. Дослідження процесів збудження молекул урацилу представлені одиничними роботами. Зокрема, в [1] оптичним методом в умовах електронного та молекулярного пучків, що перетинаються, вперше було отримано спектр люмінесценції молекул урацилу в газовій фазі. Автори [1] ідентифікували молекулярні смуги в отриманому спектрі. В [2] вивчалися спектри і квантовий вихід люмінесценції полікристалічних плівок урацилу під дією фотонів ВУФ та УФ діапазону.

Метою даної роботи є виявлення люмінесценції молекул урацилу під дією електронного пучка в умовах, коли ці молекули знаходяться на поверхні полікристалічної матриці.

Експериментальні умови

Дослідження проводилися чутливим до властивостей поверхневого шару методом електрон-фотонної спектроскопії [3], який ґрунтується на процесах, що призводять до виникнення електромагнітного випромінювання при опроміненні поверхні твердого тіла електронами середніх енергій. Експериментальні зразки представляли собою плоскопаралельні пластини кераміки розміром $10 \times 10 \times 2$ мм. Впровадження біомолекул здійснювалося шляхом їх осаду з водного розчину на поверхню керамічної матриці з наступним прогрівом до 100°C при $P \leq 10^{-1}$ Па. Вимірювання спектрів електрон-фотонної емісії (ЕФЕ) проводилися на надвисоковакуумному електрон-фотонному спектрометрі [4], створеному на базі установки УСУ-4. В робочій камері

установки створювався вакуум $P \leq 3 \cdot 10^{-7}$ Па. Електронна гармата формувала пучок електронів діаметром 4 мм і рівномірної густини струму по його поперечному перерізу. Для вирішення поставленої задачі вибрана оптимальна енергія електронів $E = 500 - 800$ еВ при густині струму на поверхні $0.05 - 0.3$ мА/мм². При більших значеннях E відбувалась зарядка поверхні, яка призводила до нерегулярних сплесків інтенсивності свічення, що утруднювало інтерпретацію спектрів. За обраних параметрів пучка зводився до мінімуму нагрів зразка.

Кут бомбардування (від нормалі до поверхні) складав 15° . Емітоване з поверхні випромінювання за допомогою кварцевого конденсора фокусувалося на вхідну щілину монохроматора МДР-2 (область $200 - 800$ нм) і детектувалося фотоелектронним помножувачем типу ФЕУ-106. Далі сигнал підсилювався і реєструвався лічильником фотоелектронів та ПК, де експериментальні дані програмно конвертувались в графічне представлення. Випромінювання збиралось під кутом 30° . Така геометрія дослідів дозволила встановити, що свічення спричинено збудженням і наступною випромінювальною релаксацією біомолекул безпосередньо на поверхні матриці, що бомбардується електронами. При куті спостереження 90° в спектрах обох зразків випромінювання збуджених частинок, які відлітають від поверхні мішені, не спостерігалось.

Результати досліджень та їх обговорення

На рис. 1 показана люмінесценція поверхні з адсорбованими молекулами азотистої основи РНК урацилу ($C_4H_4N_2O_2$) (спектр 1) під дією пучка електронів з енергією 600 еВ і густиною струму $0,1$ мА/мм².

Люмінесценція чистої керамічної поверхні представлена спектром 2. Різниця спектрів 1 і 2 представляє спектр

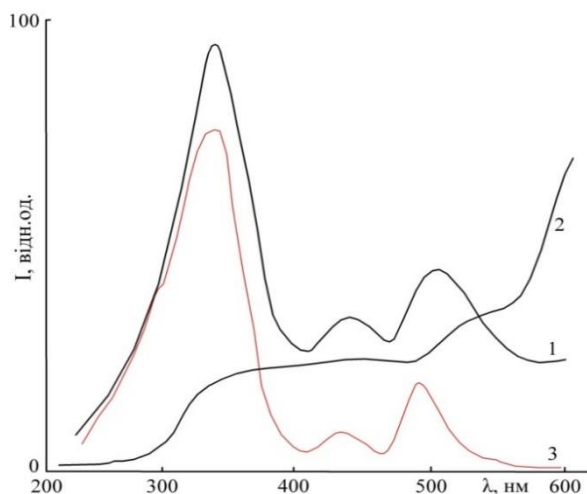


Рис. 1. Спектр люмінесценції молекул урацилу при енергії електронів 600 еВ.

люмінесценції молекул урацилу, впроваджених в керамічну матрицю. Спектр люмінесценції 3 складається з трьох широких смуг, максимум першої з яких знаходиться при довжинах хвиль $\lambda \sim 335$ нм, максимум другої – при 435 нм і максимум третьої – при 495 нм. Представляється, що механізми появи цих смуг є різними. Зокрема, для першої смуги: при опроміненні електронним пучком відбувається збудження π -електронів молекули урацилу з основного синглетного стану S_0 у збуджені синглетні стани S_n . В подальшому відбувається дезактивація станів S_n до першого синглетного стану S_1 , радіаційний розпад якого і спричинює появу першої смуги. Цю смугу будемо вважати смугою флуоресценції. Друга смуга є смугою фосфоресценції, яка за фізичними уявленнями є більш довгохвильовою. Для її появи необхідним є збудження електронним ударом π -електронів молекули урацилу з основного синглетного стану S_0 у збуджені триплетні стани T_n з їх дезактивацією до стану T_1 та його радіаційним розпадом в основний стан S_0 . Є ще один канал заселення стану T_1 – інтеркомбінаційні переходи $S_1 \rightarrow T_1$. До речі, такі інтеркомбінаційні переходи у випадку оптичного збудження молекул, для більшості випадків, стають основною причиною появи фосфоресценції. Щодо третьої смуги з максимумом при 495 нм, то фізична причина її появи поки що неясна. Зауважимо, що при електронному збудженні, на відміну від оптичного, енергія збудження передається як матриці так і впровадженим у матрицю молекулам урацилу. Тому можливий перенос

енергії, наприклад, від збуджень матриці (одночастинкових і колективних) молекулам урацилу, що звичайно може вплинути на люмінесценцію біомолекул.

На завершення зазначимо, що отриманий спектр свічення молекул урацилу під дією електронного пучка в умовах коли ці молекули іммобілізовані у тверду матрицю суттєво відрізняється від спектрів люмінесценції урацилу отриманих в роботах [1] (молекули в газовій фазі) та [2] (полікристалічна плівка).

Висновки

Вперше отримано спектр свічення молекул азотистої основи НК урацилу, впроваджених в керамічну підкладку, при

опромінені електронами з енергією 600 еВ в умовах надвисокого вакууму $P \leq 5 \cdot 10^{-9}$ Тор. В діапазоні 200 – 800 нм виявлено широкі смуги з максимумами при $\lambda \sim 335$ нм, $\lambda \sim 435$ нм і $\lambda \sim 495$ нм. Природа цих смуг пов'язується із збудженням π – електронів молекули урацилу з основного синглетного стану S_0 у збуджені синглетні стани S_n та збуджені триплетні стани T_n , з подальшою їх дезактивацією в стани S_1 та T_1 . Радіаційний розпад станів S_1 в основний стан формує смугу флуоресценції з максимумом при $\lambda \sim 335$ нм. Молекулярна смуга з максимумом при $\lambda \sim 435$ нм є смугою фосфоресценції і обумовлена радіаційним розпадом станів T_1 в основний стан S_0 .

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Shafranyosh I.I., Sukhoviya M.I. Inelastic collisions of the uracil molecules with electrons // J. Chem. Phys. – 2012. – V. 137. – pp. 184303-184309.
2. Dodonova N.Ya. Vacuum UV – photophysics and photochemistry of biomolecules // J. Photochem. Photobiol. B: Biol. – 1993 – V. 18. – pp 111-121.
3. Поп С.С., Шароді І.С. Фізична електроніка. – Львів: Євросвіт, 2001. – 248 с.
4. Лінтур М.І., Маркович Л.М., Мاستюгін В.О., Приходько М.В., Шароді І.С. Надвисоковакуумний електрон-фотонний спектрометр // Науковий вісник Ужгородського національного університету. Серія Фізика. – Випуск 10. – 2001. – С. 191 –194.

Стаття надійшла до редакції 06.09.2016

И.И. Шафраньш, И.Е. Митропольский, В.В. Кузьма, Ю.Ю. Свида, М.И. Суховия.

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

СВЕЧЕНИЕ МОЛЕКУЛ УРАЦИЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПУЧКА ЭЛЕКТРОНОВ

Впервые методом электрон-фотонной спектроскопии получено спектр свечения молекул азотистого основания нуклеиновых кислот (НК) урацила, адсорбированных на поверхности твердого тела, под действием пучка электронов с энергией 600 эВ. В интервале длин волн 200 – 800 нм обнаружены три молекулярные полосы с максимумами при $\lambda \sim 335$ нм, $\lambda \sim 435$ нм и $\lambda \sim 495$ нм. Представляется, что механизмы формирования этих полос обусловлены возбуждением π – электронов молекулы урацила из основного состояния S_0 в возбужденные синглетные S_n и триплетные T_n состояния с их последующей дезактивацией и радиационным распадом.

Ключевые слова: электрон-фотонная спектроскопия, электронный пучок, поверхность, урацил, спектральные полосы.

I.I. Shafranyosh, I.E. Mitropolsky, V.V. Kuzma, Yu.Yu. Svyda, M.I. Sukhoviya

Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

RADIATION OF URACIL MOLECULES ON THE SURFACE UNDER ELECTRON BEAM

Background: The interaction of high-energy radiation (α , β , γ - rays or heavy ions) on living cells, basically, does not lead directly to the degradation of the biopolymer molecules, including covalent bonds in the primary structure of nucleic acids. This function is performed by the secondary electrons that are produced in large quantities during the passing of the high-energy radiation stream through biostructures. The aim of this work is to identify the luminescence of uracil molecules under electron beam in the environment where these molecules are placed on the surface of the polycrystalline matrix.

Materials and methods: Research carried out using the method of electron-photon spectroscopy. Experimental samples were the planar ceramic plates with the size $10 \times 10 \times 2$ mm. Immobilization of biomolecules performed by their precipitate from an aqueous solution on the surface of the ceramic matrix.

Results: For the first time the radiation spectrum of the surface with absorbed molecules of nitrogenous base uracil NA under the electron beam energy of 600 eV under the conditions of ultrahigh vacuum $P \leq 5 \cdot 10^{-9}$ Thor was obtained. In the energy range of 200 – 800 nm three broad molecular bands with maxima at $\lambda \sim 335$ nm, $\lambda \sim 435$ nm and $\lambda \sim 495$ nm were discovered.

Conclusion: It appears that the mechanisms of formation of radiation bands caused by excitation of π - electron of the uracil molecules from the ground singlet state S_0 to S_n excited singlet state and excited triplet state T_n , with their deactivation into S_1 and T_1 states. The radiation decay of S_1 state to the ground state generates fluorescence band with a maximum at $\lambda \sim 335$ nm. Molecular band with a maximum at $\lambda \sim 435$ nm is phosphorescence band and is caused by the radiation decay of T_1 states to the ground S_0 state.

Keywords: electron beam, surface, uracil, spectrum, spectral bands.

REFERENCES

1. Shafranyosh I.I., Sukhoviya M.I. Inelastic collisions of the uracil molecules with electrons // J. Chem. Phys. – 2012. – V. 137. – pp. 184303-184309.
2. Dodonova N.Ya. Vacuum UV–photophysics and photochemistry of biomolecules // J. Photochem. Photobiol. B: Biol. – 1993 – V. 18. – pp 111-121.
3. Pop S.S., Sharodi I.S. (2001), Physical electronics [Fizychna elektronika], Evrosvit, Lviv, 248 p.
4. Lintur M.I., Markovich L.M., Mastuygin V.O., Prikhod'ko M.V., Sharodi I.S., (2001), “Ultrahigh-vacuum electron-photon spectrometr”, Nadvysokovakuumnyi elektron-fotonnyi spektrometr], Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics [Naukovyi visnyk Uzhhorodskoho natsionalnoho universytetu. Seriiia Fizyka], Issue 10, pp. 191 – 194.