

СПЕКТРОСКОПИЯ АТОМОВ  
И МОЛЕКУЛ

УДК 535.37:547:672

ВОЗБУЖДЕНИЕ МОЛЕКУЛ ТИМИНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ  
ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

© 2007 г. И. И. Шафраньош, М. И. Суховия

Ужгородский национальный университет, 88000 Ужгород, Украина

Поступила в редакцию 23.08.2006 г.

Оптическим методом в условиях пересекающихся электронного и молекулярного пучков исследован процесс возбуждения молекул тимина в газовой фазе электронным ударом. Получен спектр излучения молекулярных полос и проведена их идентификация. Измерены функции возбуждения наиболее интенсивных полос.

PACS: 78.60.Hk

ВВЕДЕНИЕ  
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ранее [1–3] уже сообщалось об исследованиях процессов возбуждения УФ и ВУФ излучением органических молекул (в том числе тимина), находящихся в конденсированном состоянии. При этом указывалось на многообразие явлений, имеющих место при прохождении коротковолнового излучения через конденсированные среды. Среди этих явлений особо выделяется генерация свободных электронов (вторичных электронов), которая имеет общий характер и возникает при прохождении через вещество высокоэнергетического излучения любого вида. Заметим, что большая часть вторичных электронов имеет низкие энергии [4]. В связи с этим становится важным выяснение роли вторичных электронов в процессах возбуждения органических молекул в первую очередь биологического происхождения. Представляется, что корректное моделирование этих процессов в условиях физического эксперимента возможно при весьма малом влиянии окружающей среды. Эта проблема может быть решена при условии, что исследуемые объекты находятся в газовой фазе. Первые заметки по этому поводу нами были высказаны в работе [5]. В данном сообщении представлены результаты исследований особенностей возбуждения молекул тимина в газовой фазе медленными электронами. Тимин наряду с цитозином, аденином, урацилом и гуанином является нуклеотидным основанием, важным составляющим генетических макромолекул ДНК и РНК.

Эксперименты были выполнены оптическим методом, уже использованным нами [6, 7]. Молекулы тимина транспортируются в виде молекулярного пучка в область взаимодействия с электронным пучком. Методика пересекающихся пучков гетероциклических биомолекул и элект-

тронов, примененная в данной работе, описана в наших предыдущих публикациях [8, 9]. Формирование молекулярного пучка осуществляется с помощью эффузионного термического источника многоканального типа и системы коллимирующих щелей. Использовался препарат тимина фирмы Sigma–Aldrich (чистота 99%).

Источником электронов служила пятиэлектродная пушка с вольфрамовым катодом. Первый электрод пушки находился под небольшим отрицательным потенциалом [10], который задерживал низкоэнергетическую часть потока электронов из катода. Электронная пушка размещалась в продольном магнитном поле индукцией  $B = 1.2 \times 10^{-2}$  Тл. Начало (нуль) энергетической шкалы электронов определялось по энергетическому положению резонансного пика отрицательных ионов молекул  $\text{SF}_6$ , образующихся в результате электронного захвата.

Излучение, возникающее в области пересечения молекулярного и электронного пучков, регистрировалось спектрофотометром, состоящим из монохроматора МДР-23, детектора фотонов (ФЭУ-106) и системы регистрации фотосигнала детектора. Для улучшения соотношения сигнал/шум система регистрации работала в режиме счета отдельных фотоэлектронных импульсов совместно с модуляцией электронного пучка [7].

В эксперименте была предусмотрена регистрация образовавшихся положительных и отрицательных ионов. Соответствующая методика измерений изложена в работе [9].

Эксперименты проводились при следующих условиях: сила тока пучка электронов находилась в пределах  $(3–4) \times 10^{-5}$  А при энергетической неоднородности электронов на полувысоте их энергетического распределения  $\Delta E_{1/2} \sim 0.5$  эВ; концентрация молекул тимина в области их вза-

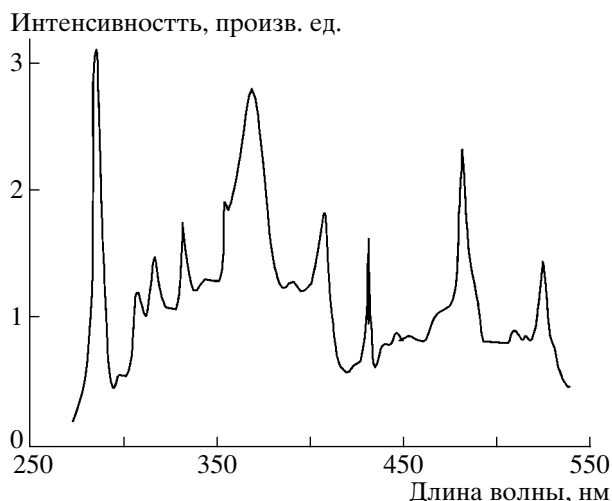


Рис. 1. Спектр излучения тимина для энергии электронов 100 эВ.

имодействия с электронным пучком составляла  $\sim 2 \times 10^{10} \text{ см}^3$ ; степень вакуума была  $\sim 1 \times 10^{-5} \text{ Па}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В проведенных экспериментах было изучено возбуждение молекул тимина, находящихся в газовой фазе, под действием электронного удара. Были получены спектры излучения (люминесценции) тимина в области длин волн 200–600 нм, а также зависимости эффективных сечений возбуждения (функции возбуждения) молекулярных полос в максимуме от энергии электронов. Энергия электронного пучка сканировалась в пределах 0–200 эВ.

На рис. 1 приведен спектр излучения тимина для энергии возбуждающих электронов, равной 100 эВ. В спектре отчетливо проявляются девять молекулярных полос, максимумы которых  $\lambda_m$  находятся на 286.5, 307.5, 317.2, 333.2, 369.6, 408.1, 432.0, 482.2, 525.0 нм. Установлено, что интенсивность полос зависит от энергии электронов. Следует полагать, что природа их происхождения связана с возбуждением электронных состояний как целой молекулы, так и ее фрагментов (диссоциативное возбуждение). Отметим, что приведенный на рис. 1 спектр существенно отличается от спектров люминесценции молекул тимина в растворах или поликристаллических пленках [1, 2].

Длины волн  $\lambda_m$ , соответствующие максимумам полос излучения тимина, и энергетические пороги их возбуждения  $E_B$

|                  |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\lambda_m$ , нм | 286.5 | 307.5 | 317.2 | 333.2 | 369.6 | 482.2 | 525.0 |
| $E_B$ , эВ       | 13.8  | 13.0  | 11.0  | 10.5  | 3.5   | 3.0   | 27.5  |

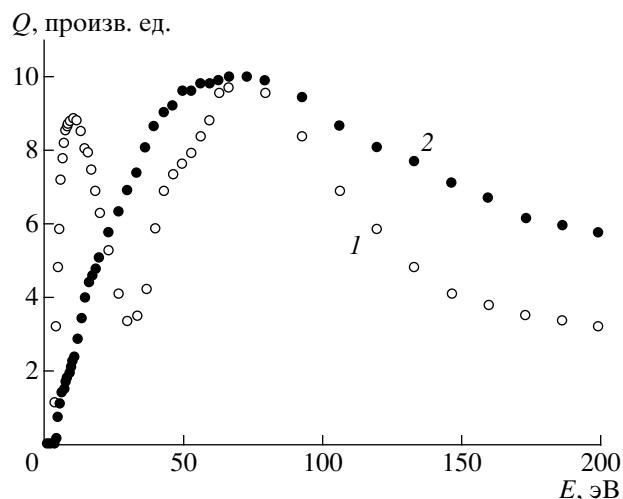


Рис. 2. Зависимости сечений возбуждения спектральных полос тимина от энергии: 1 – для  $\lambda_m = 482.2$ ; 2 – 369.6 нм.

Провести идентификацию спектральных полос ввиду крайней скудности литературных данных весьма сложно. В этой связи возможна первичная идентификация полученного спектра, основанная на экспериментальных измерениях энергетических порогов возбуждения полос и на анализе вида оптических функций их возбуждения. Перечень длин волн максимумов полос и энергетических порогов их возбуждения приведен в таблице, а функции возбуждения наиболее интенсивных полос – на рис. 2 и 3. Измеренная нами энергия ионизации равна 9.4 эВ, что удовлетворительно согласуется с данными работ [11, 12]. Погрешность в определении порогов возбуждения и ионизации составляет  $\pm 0.2$  эВ. Пороги возбуждения полос с  $\lambda_m = 408.1$  и 432.0 нм не определялись ввиду низкой интенсивности последних в припороговой области энергий.

Приведенные в таблице спектральные полосы можно разделить по порогам возбуждения на две группы: первая группа полос с энергией возбуждения меньше энергии ионизации (9.4 эВ), вторая – больше энергии ионизации. Функции возбуждения полос первой группы имеют неодинаковый вид (см. рис. 2). Так, для полосы с  $\lambda_m = 369.6$  нм функция возбуждения пологая с максимумом при энергии 80 эВ, что характерно для процессов возбуждения синглетных состояний. Функция возбуждения полосы с  $\lambda_m = 482.2$  нм имеет максимум вблизи порога, что характерно для возбуждения

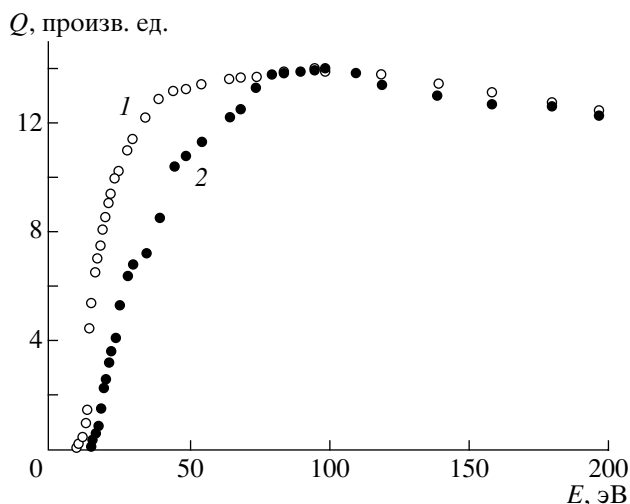


Рис. 3. Зависимости полного сечения ионизации тимина (1) и сечения возбуждения спектральной полосы с  $\lambda_m = 286.5$  нм (2) от энергии.

триплетных состояний. Из изложенного следует, что верхнее электронное состояние полосы с  $\lambda_m = 369.6$  нм является синглетным с энергией возбуждения  $3.5 \pm 0.2$  эВ, а верхнее электронное состояние полосы с  $\lambda_m = 482.2$  нм — триплетным с энергией возбуждения  $3.0 \pm 0.2$  эВ. Авторы работы [13] полагали, что энергия первого синглетного состояния молекулы тимина равна  $\sim 3.9$  эВ, однако возможная погрешность при этом не указывается.

Из второй группы молекулярная полоса с  $\lambda = 286.5$  нм наиболее интенсивная. Энергия этого спектрального перехода (4.32 эВ) в сумме с энергией ионизации составляет 13.7 эВ, что в пределах погрешностей совпадает с энергией возбуждения этой полосы. Кроме того, на энергетической зависимости полного сечения ионизации (функции ионизации) (рис. 3) при энергии  $\sim 14.0$  эВ наблюдается небольшой излом. Таким образом, можно считать, что верхним состоянием данной полосы является ионное состояние молекулы тимина. Отметим, что максимум функции возбуждения полосы с  $\lambda = 286.5$  нм находится при той же энергии, что и максимум функции ионизации.

Идентификация остальных полос затруднительна, однако на основании вышеизложенного, а также данных по электронным спектрам молекул и энергиям связей [14–16] можно предположить, что полосы с  $\lambda_m = 307.5$ , 317.2 и 333.2 нм отражают процессы диссоциативного возбуждения. В частности, полоса с  $\lambda_m = 317.2$  нм принадлежит

пиримидиновому кольцу ( $\tilde{A} - \tilde{X}$ -переход), а полюсу с  $\lambda_m = 333.2$  нм излучает NCN-группа ( ${}^3\Pi_u - {}^3\Sigma_g$ -переход). Молекулярная полоса с  $\lambda_m = 525.0$  нм и энергией возбуждения 27.5 эВ относится к одному из фрагментов процесса диссоциативной ионизации.

В заключение можно сказать, что примененный в данной работе экспериментальный подход позволил получить новые данные о процессах возбуждения молекул тимина электронами. Предполагается расширение подобных исследований для молекул других оснований нуклеиновых кислот.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградов И.П., Земских В.В., Додонова Н.Я. // Опт. и спектр. 1974. Т. 36. В. 3. С. 596.
2. Киселева М.Н., Додонова Н.Я., Черкасов Ю.А. // Опт. и спектр. 1979. Т. 47. В. 6. С. 1073.
3. Киселева М.Н., Петров М.Ю., Додонова Н.Я. // Опт. и спектр. 1991. Т. 70. В. 1. С. 71.
4. Чердзби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: Наука, 1962. 290 с.
5. Суховия М.И., Шафранюш И.И. // Элементарные процессы при столкновениях атомных и молекулярных частиц. Чебоксары, 1987. С. 121.
6. Шафранюш И.И., Снегурская Т.А., Алексин И.С. // Опт. и спектр. 1994. Т. 76. № 1. С. 23.
7. Shafranyosh I.I., Sneyrskaya T.A., Margitich N.A., Bogacheva S.P., Lengyel V.I., Zatsarinny O.I. // J. Phys. V. 1997. V. 30. P. 2261.
8. Суховия М.И., Славик В.Н., Шафранюш И.И., Шимон Л.Л. // Биополимеры и клетка. 1991. Т. 7. № 6. С. 77.
9. Шафранюш М.И., Суховия М.И., Шимон Л.Л., Шафранюш И.И. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. В. 24. С. 74.
10. Fox R.E. // Rev. Sci. Instr. 1955. V. 26. P. 1101.
11. Padvá A., Peng S., Lin J., Shahbaz M., LeBreton // Biopolymers. 1978. V. 17. № 6. P. 1523.
12. Lifshitz Ch., Bergman E.D., Pulman B. // Tetrahedron Lett. 1967. № 46. P. 4573.
13. Черкасов Ю.А., Киселева М.Н., Додонова Н.Я. // Опт. и спектр. 1978. Т. 45. В. 6. С. 1126.
14. Pearse R.W., Gaydon A.G. The Identification of Molecular Spectra. London: Chapman, 1963. 562 p.
15. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969. 772 с.
16. Гурвич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.