

УДК 547.854, 537.53

PACS 87.15.-v, 78.45.+h

DOI 10.24144/2415-8038.2018.43.117-124

В.В. Кузьма, М.І. Шафраньош, І.Є. Митропольський, М.І. Суховія,
Ю.Ю. Свида, І.І. Шафраньош

Ужгородський національний університет, вул. Волошина 54, Ужгород, 88000, Україна,
e-mail: vasja_kuzma@ukr.net

ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ МОЛЕКУЛ АЗОТИСТОЇ ОСНОВИ УРАЦИЛУ В РІЗНИХ ФАЗОВИХ СТАНАХ ПІД ДІЄЮ ЕЛЕКТРОННОГО ПУЧКА

Вивчено особливості люмінесценції молекул азотистої основи РНК урацилу в умовах, коли ці молекули знаходяться на поверхні полікристалічної матриці та в газоподібному стані. В області 200 – 600 нм отримано спектри люмінесценції молекул, збуджених електронами. Спектр люмінесценції молекул урацилу на полікристалічній матриці при енергії бомбардуючих електронів 600 eV представлений трьома широкими смугами з максимумами при $\lambda = 335$ нм, $\lambda = 435$ нм і $\lambda = 495$ нм. Механізми формування цих смуг обумовлені збудженням π -електронів молекул з основного стану S_0 у збуджені синглетні S_n та триплетні T_n стани з їх подальшою дезактивацією та радіаційним розпадом. Взаємодія повільних електронів з молекулами урацилу в газовому стані супроводжується виникненням спектру люмінесценції складної форми (більше 10 смуг), що свідчить про дисоціативне збудження молекул. Із порівняння спектрів, отриманих в різних експериментальних умовах, зроблений висновок, що молекули урацилу, адсорбовані на полікристалічній поверхні, показують більшу стійкість до фрагментації під дією електронного удару.

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

Вступ

Дослідженню електронної структури і властивостей нуклеїнових кислот ДНК і РНК у даний час приділяється пильна увага. При цьому широко використовуються різні спектроскопічні і теоретичні підходи. Необхідність подібних досліджень зумовлена тим, що нуклеїнові кислоти відіграють центральну роль у живих клітинах, оскільки їх функції пов'язані із зберіганням і передачею генетичної інформації, закодованої послідовністю нуклеотидів. Актуальною є проблема абіогенного походження життя на Землі і визначення можливих причин дисфункції впізнавання на макромолекулярному рівні [1]. Важливою структурою нуклеотидів, що визначає їх фізичні властивості і біологічну значимість, є азотисті основи - похідні гетероциклічних молекул пурину і піримідину. Розрізняють пуринові основи -

аденін і гуанін, а також піримідинові основи - цитозин, урацил і тимін. Зміни у просторовій та енергетичній структурах нуклеотидних основ виникають при їх непружних зіткненнях з електронами [2,3]. У результаті таких зіткнень відбувається збудження електронно-коливальних станів молекул з їх подальшим розпадом, з різною ймовірністю, по різних каналах. Це, перш за все, радіаційні переходи у молекулах і їх дисоційованих фрагментах, а також електронні переходи з утворенням позитивних і негативних іонів. Отже, люмінесцентні властивості азотистих основ суттєво доповнюють фізичну картину процесів збудження органічних молекул. Відмінною рисою люмінесценції азотистих основ є низький квантовий вихід через складну структуру цих молекул і прояви різних процесів гасіння, які залежать від фазового стану молекул.

Наслідком цього є незначна кількість досліджень механізмів люмінесценції при генерації електронами. Порівняльний аналіз спектрів люмінесценції молекул урацилу під дією електронного пучка в різних умовах: а) на поверхні полікристалічної матриці і б) у газовій фазі, – є метою даної роботи.

Експериментальні умови

Дослідження люмінесценції молекул урацилу під дією електронного пучка в умовах, коли ці молекули знаходяться на поверхні полікристалічної матриці, проводилися методом електрон-фотонної спектроскопії (ЕФС) [4]. Метод базується на вивченні процесів, що призводять до виникнення електромагнітного випромінювання при опроміненні поверхні твердого тіла електронами низьких енергій. Експериментальні зразки представляли собою плоскопаралельні пластини кераміки розміром $10 \times 10 \times 2$ мм, поверхня яких хімічно очищалися безпосередньо перед завантаженням у робочу камеру. Покриття поверхні керамічної матриці молекулами урацилу здійснювалося шляхом їх осаду з водного розчину з наступним прогрівом до 100°C при $P \leq 10^{-3}$ Тор. Вимірювання спектрів електрон-фотонної емісії (EFE) проводилися на надвисоковакуумному електрон-фотонному спектрометрі [5], створеному на базі установки УСУ-4. У робочій камері установки створювався вакуум $P \leq 5 \cdot 10^{-8}$ 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. За обраних параметрів пучка зводилися до мінімуму нагрів зразка до високої температури, плавлення та випаровування матеріалу. Кут бомбардування (від нормалі до поверхні) становив 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 у 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° у спектрах обох зразків випромінювання збуджених частинок, які відлітають від поверхні мішені, не спостерігалось.

Формування газової фази урацилу відбувалося шляхом його нагріву в окремому металевому контейнері. Утворена газова фаза урацилу по паропроводу надходила у замкнену кубічну форму (комірку) об'ємом ~ 2 см³. Температура контейнера з порошком урацилу не перевищувала 350 К. На одній із зовнішніх граней комірки монтувалася діафрагма (діаметр $1,5$ мм) для вводу електронного пучка та джерело пучка, а на протилежній – приймач пучка електронів (циліндр Фарадея). Пучок електронів формувався п'ятиелектродною гарматою з вольфрамовим катодом. Комірка поміщалися у магнітне поле так, що його силові лінії були паралельними електронному пучку. Калібрування шкали енергій електронів здійснювалося за значенням енергетичного порогу збудження смуги молекулярного азоту з $\lambda = 315,9$ нм (електронний перехід $X^1\Sigma_g^+ - C^3\Pi_u -$ друга позитивна система) з похибкою $\pm 0,25$ еВ. Індукція магнітного поля становила $\sim 1,2 \cdot 10^{-2}$ Тл. Для виведення випромінювання із комірки на її грані було змонтоване кварцеве віконце. Для реєстрації випромінювання був використаний спектрофотометр, який складався із дифракційного монохроматора (МДР-23) з оберненою дисперсією 1 нм/мм, фотоелектронного помножувача (ФЭУ-106) та системи реєстрації фотосигналу.

Експерименти проводилися при таких умовах: сила струму пучка електронів

знаходилася у межах $(3-4) \cdot 10^{-5}$ А при енергетичній неоднорідності електронів на пів-висоті їх енергетичного розподілу $\Delta E_{1/2} \sim 0.5$ еВ; ступінь вакууму у камері, де розміщалася комірка з парами урацилу, становив $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ Па. Для уникнення конденсації парів урацилу на віконцях та електродах електронної гармати комірка нагрівалася до температури 370 К. Детальніше методика експериментальних вимірів приведена у роботі [6].

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.

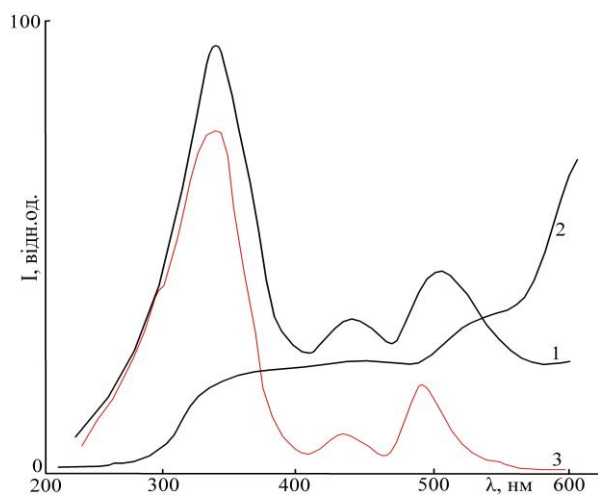


Рис. 1. Спектр люмінесценції молекул урацилу на поверхні полікристалічної матриці для енергії електронів 600 еВ.

Люмінесценція чистої керамічної поверхні представлена на рис.1 спектром 2. Спектр 3 – це різниця спектрів 1 і 2. Видно, що спектр люмінесценції молекул урацилу, впроваджених у керамічну матрицю, складається з трьох широких смуг. Максимум найбільш інтенсивної смуги знаходиться при довжині хвилі 335 нм, максимум другої – при 435 нм і максимум третьої – при 495 нм. Ми вважаємо, що механізми появи цих смуг є різними. Зокрема, для першої смуги: під дією електронного пучка відбувається збудження π – електронів молекули урацилу з основного

синглетного стану S_0 у збуджені синглетні стани S_n . У 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 $S_i \rightarrow T_i$. До речі, такі міжсистемні переходи при оптичному збудженні молекул, для більшості випадків, стають основною причиною фосфоресценції. Щодо третьої смуги з максимумом при 495 нм, то її фізична природа 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 рис. 2 приведений спектр люмінесценції ізольованих молекул урацилу у газовому стані при енергії електронів 100 еВ. Видно, що в області 200 – 500 нм у спектрі чітко проявляються молекулярні смуги, максимумами яких знаходяться при таких довжинах хвиль: $\lambda_m, \lambda_m = 205,5; 218,5; 241,9; 254,0; 265,3; 277,4; 297,2; 310,0; 317,1; 328,4; 333,5; 344,5; 357,3; 377,1; 387,9; 398,0; 412,3; 421,0; 427,3; 451,1; 486,1$ нм. Як видно із рис. 2, практично всі смуги мають складний характер, що свідчить про їх суперпозиційну природу. Для порівняння тут зазначимо, що при фотозбудженні полікристалічних плівок урацилу спектр його люмінесценції представляє собою плавну широку смугу в діапазоні довжин хвиль від ~ 300 нм до ~ 550 нм [7].

Ідентифікація спектральних смуг була проведена із врахуванням результатів мас-спектрометричних досліджень урацилу, а

також даних про ефективні перерізи повної та дисоціативної іонізації урацилу електронним ударом [6]. Проаналізовані фотоemisійні спектри відповідних хімічних сполук [8,9]. Також нами були розраховані енергетичні рівні електронного збудження молекули урацилу.

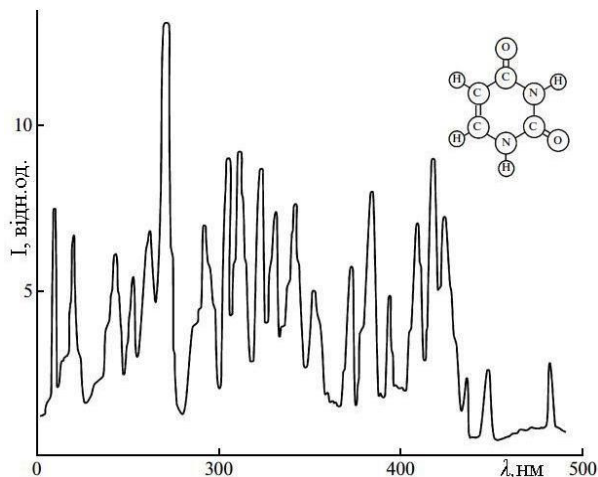


Рис. 2 Спектр люмінесценції молекул урацилу в газовому стані при енергії електронів 100 еВ.

Так, смуга з максимумом при довжині хвилі $\lambda_m = 205,5$ нм є суперпозицією кількох emisійних ліній, які належать іону CO^+ (перша негативна система, електронний перехід $V^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$, $\lambda_m \lambda_m = 206,8; 206,1; 204,2$ нм). Смуга при $\lambda_m = 218,5$ нм містить декілька emisій: молекули CO (четверта позитивна, перехід $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$, $\lambda = 217$ нм) та іона CO^+ (перша негативна система, електронний перехід $V^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$, $\lambda = 219$ нм). Випромінювання з $\lambda_m = 241,9$ нм належить CO^+ (перша негативна система, електронний перехід $V^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$, $\lambda_m = 241,9$ нм). У смугах із максимумами при довжинах хвиль $\lambda_m = 256,4$ нм та $\lambda_m = 297,2$ нм присутні лінії нейтрального фрагмента CO (третя позитивна система, перехід $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$, $\lambda_m = 256,2$ нм; $297,3$ нм). Смуга при $\lambda_m = 265,3$ нм, очевидно, є суперпозицією двох emisійних ліній іона CO^+ (перша негативна система, електронний перехід $V^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$, $\lambda_m \lambda_m = 267,2; 263,9$ нм). Спектральна смуга з $\lambda_m = 317,1$ нм (див.рис.2) може випромінюватися піримідиновим кільцем (переходи А-Х). У формування смуги з $\lambda_m = 328,4$ нм роблять внески випромінювання фрагментів CN^+ (переходи

$c^1\Sigma - a^1\Sigma$) та NCN ((переходи $^3\Pi_u - ^3\Sigma_g$). При $\lambda_m = 333,5$ нм випромінює NCN група ($^3\Pi_u - ^3\Sigma_g$ - перехід), а смуги з максимумами при $344,5; 357,3$ нм належать групі $HNCN$ (переходи А - Х). При $\lambda_m = 377,1$ нм і $\lambda_m = 388,3$ нм проявляється випромінювання нейтрального фрагмента CO кометної системи ($379,6$ нм) та системи Герцберга ($389,3$ нм). У формуванні смуги $\lambda = 411,5$ нм беруть участь фрагменти CO (переходи у системі Герцберга, $412,5$) та водень (H_δ $410,1$ нм). Інтенсивна лінія при $\lambda = 421,0$ нм належить фрагменту CH^+ (перехід А - Х, $\lambda_m = 421,0$ нм). Нейтральний фрагмент CO проявляється у смугі з $\lambda_m = 427,3$ нм (кометна система $\lambda = 427,3$ нм), а також при $451,1$ нм (система Ангстрема $\lambda = 451,0$ нм). Збудження двоатомних молекул CO та CO^+ електронним ударом детально вивчалися у роботах [10]. В окремих діапазонах спектру можливий внесок спектральних ліній атома водню серії Бальмера. Зокрема, це смуги з максимумами при $398,4$ нм ($H_\epsilon = 397,07$ нм); при $412,3$ нм ($H_\delta = 410,1$ нм); при $427,3$ нм ($H_\gamma = 434,05$ нм) Особливо чітко спостерігається випромінювання лінії H_β атома водню при $\lambda_m = 486,1$ нм.

Окремої уваги заслуговує найбільш інтенсивна у спектрі випромінювання ізольованих молекул урацилу смуга із максимумом при довжині хвилі $\lambda_m = 275$ нм. На нашу думку, її поява пов'язана з радіаційним розпадом першого збудженого електронно-коливного стану молекулярного іона урацилу в його основний стан. Підтвердженням цього є наступні фактори. По-перше, як показують дані [3,6], переріз утворення молекулярних іонів є найбільшим. Логічно буде очікувати, що і перерізи утворення молекулярних іонів у збуджених станах, насамперед найнижчих, будуть більшими за перерізи утворення інших заряджених фрагментів у збуджених станах. По-друге, у фотоелектронному спектрі при фотоіонізації урацилу, який наведений у роботі [11], виявлений інтенсивний пік при енергії ~ 14 еВ. Якщо скласти енергію спектрального переходу (для $\lambda_m = 275$ нм) та енергію іонізації урацилу, яка становить $9,4 \pm 0,2$ еВ, то отримаємо значення $\sim 13,9$ еВ, яке практично співпадає із енергетичним положенням піка у фотоелектронному

спектрі. Таким чином, можна допустити, що у молекулярного іона урацилу існує збуджений електронно-коливний стан при енергії $\sim 13,9$ еВ, з якого можливий радіаційний перехід в основний стан іону. Ці фактори пояснюють високу інтенсивність спектральної смуги із максимумом при довжині хвилі $\lambda = 275$ нм.

Таким чином, результати ідентифікації спектру люмінесценції, а також дані мас-спектрометричних вимірювань [6] свідчать про високу ймовірність фрагментації молекули урацилу під дією електронного удару. Очевидно, що частина заряджених фрагментів буде знаходитися у збуджених станах. При цьому, в першу чергу, слід звернути увагу на ті фрагменти, парціальні перерізи утворення яких найбільші. Це молекулярний іон – $C_4H_4N_2O_2^+$ та фрагменти CO^+ , CNO , $C_3H_3NO^+$, $C_3H_2NO^+$; $C_4H_4O^+$. Крім цього, схема фрагментації урацилу передбачає утворення і нейтральних фрагментів, які також можуть перебувати у збуджених станах (дисоціативне збудження). Насамперед, це фрагменти – CO (при розпаді іона $C_3H_3NO^+$), $HNCO$, C_3H_3NO (при розпаді молекулярного іона – $C_4H_4N_2O_2^+$) та H (при розпаді іона $CHNO^+$). Радіаційний розпад збуджених станів заряджених і нейтральних фрагментів певним чином проявиться у спектрі люмінесценції урацилу.

Порівняємо спектр люмінесценції газової фази урацилу (див. рис. 2) із спектром люмінесценції поверхні з адсорбованими молекулами урацилу (спектр 3, рис. 1). Як видно із рис. 2, в області довжин хвиль 300 – 440 нм прослідковуються дві широкі молекулярні смуги, які частково перекриваються, і які є підложкою (фоном) для більш вузьких смуг. Першу з цих смуг ми ототожнюємо з випромінюванням синглетного стану молекули урацилу, а другу – триплетного стану цієї ж молекули. Така інтерпретація повністю співпадає з інтерпретацією перших двох смуг у спектрі люмінесценції поверхні з адсорбованими молекулами урацилу (спектр 3, рис.1). Поряд з цим, зазначимо, що фрагментаційні процеси для молекул урацилу, адсорбованих на поверхні, не спостерігаються при енергії електронів 600 еВ. Цей феномен потребує особливої уваги. Відомо, що на космічних об'єктах присутні

складні органічні молекули, в тому числі молекули амінокислот та азотистих основ. Дивним є те, що ці молекули не фрагментуються під дією тривалого космічного опромінення. Дійсно, результати даної роботи підтверджують надзвичайну стійкість до руйнування молекул урацилу, адсорбованих на поверхні полікристалічного тіла.

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 полікристалічної плівки урацилу [7] та іольованих молекул у газовій фазі.

Висновки

У спектрі люмінесценції молекул азотистої основи РНК урацилу, впроваджених у керамічну підкладку, при дії електронів з енергією 600 еВ в умовах надвисокого вакууму $P \leq 5 \times 10^{-8}$ Па в УФ і видимій області спектра виявлені широкі безструктурні смуги з максимумами при $\lambda = 335$ нм, $\lambda = 435$ нм і $\lambda = 495$ нм. Природа цих смуг пов'язана із збудженням π -електронів молекули урацилу з основного синглетного стану S_0 у збуджені синглетні стани S_n і збуджені триплетні стани T_n , з подальшою їх дезактивацією у стани S_1 і T_1 . Радіаційний розпад нижнього синглетного стану в основний стан формує смугу флуоресценції з максимумом при $\lambda = 335$ нм, яка є домінуючою у спектрі ЕФЕ молекул урацилу, впроваджених у твердотільну матрицю. Молекулярна смуга з максимумом при $\lambda = 435$ нм є смугою фосфоресценції і обумовлена радіаційним переходом $T_1 \rightarrow S_0$.

Взаємодія повільних електронів з молекулами урацилу в газовому стані супроводжується виникненням у діапазоні 200 – 500 нм спектру люмінесценції складної форми, що свідчить про інтенсивну фрагментацію молекул. Спектр випромінювання урацилу формують процеси дисоціативного збудження молекул, дисоціативного збудження з іонізацією, збудження електронних рівнів вихідної молекули та молекулярного іону. Показано, що фрагментація молекул

урацилу, іммобілізованих у тверду матрицю, під дією електронного бомбардування ($E = 600 - 800$ eV) незначна.

Отже, адсорбція біомолекул на поверхні твердого тіла може захистити їх від деградації у навколишньому середовищі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ulysse Pedreira-Segade, Cécile Feuillie, Manuel Pelletier, Laurent J. Michot, Isabelle Daniel Adsorption of nucleotides onto ferromagnesian phyllosilicates: Significance for the origin of life // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2016. – V. 176. – pp. 81-95.
2. Sukhovija M.I., Slavik V.N., Shafranyosh I.I., Shimon L.L. Interaction of nucleic acid bases molecules with low-energy electrons // *Biopolym. Cell.* – 1991. – V. 7. – № 6. – pp. 77-82.
3. 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. – № 20. – P. 4155-4162.
4. Поп С.С., Шароді І.С. Фізична електроніка. – Львів: Євросвіт, 2001. – 248 с.
5. М.І. Лінгур, Л.М. Маркович, В.О. Мастюгін, М.В. Приходько, І.С. Шароді Надвисоковакуумний електрон-фотонний спектрометр // Науковий вісник Ужгородського національного університету. Серія Фізика. – Випуск 10. – 2001. – С. 191 – 194.
6. Shafranyosh I.I., Sukhoviya M.I. Inelastic collisions of the uracil molecules with electrons // *J. Chem. Phys.* – 2012. – V. 137 (18). – pp. 184303-184309.
7. N.Ya. Dodonova. Vacuum UV – photophysics and photochemistry of biomolecules // *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* – 1993 – V. 18. – pp. 111-121.
8. Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. III. Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules. – New Jersey: Van Nostrand, 1966. – 745 p.
9. Pearse R.W., Gaydon A.G. The identification of molecular spectra. – London: Chapman, 1963. – 562 p.
10. Скубенич В.В., Повч М.М., Залесочный И.П. Тезисы докладов VII Всес. конф. по физике электронных и атомных столкновений. Ч.1. Петрозаводск, 1978. – с.102.
11. Johims H-W., Schwel M., Baumgärtel H. and Leach S.. Photoion mass spectrometry of adenine, thymine and uracil in the 6–22 eV photon energy range // *Chem. Phys.* 2005. – V. 314. – P. 263-282.

Стаття надійшла до редакції 12.05.2018 р.

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

Ужгородский национальный университет, ул. Волошина 54, Ужгород, 88000, Украина, e-mail: vasja_kuzma@ukr.net

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОЛЕКУЛ АЗОТИСТОГО ОСНОВАНИЯ УРАЦИЛА В РАЗНЫХ ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЯХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА

Изучены особенности люминесценции молекул азотистого основания РНК урацила в условиях, когда эти молекулы находятся на поверхности

поликристаллической матрицы и в газообразном состоянии. В области 200 – 600 нм получены спектры люминесценции молекул, возбужденных электронами. Спектр люминесценции молекул урацила на поликристаллической матрице при энергии бомбардирующих электронов 600 эВ представлен тремя широкими полосами с максимумами при $\lambda = 335$ нм, $\lambda = 435$ нм и $\lambda = 495$ нм. Механизмы формирования этих полос обусловлены возбуждением π -электронов молекул из основного состояния S_0 в возбужденные синглетные S_n и триплетные T_n состояния с их последующей дезактивацией и радиационным распадом. Взаимодействие медленных электронов с молекулами урацила в газовом состоянии сопровождается возникновением спектра люминесценции сложной формы (более 10 полос), что свидетельствует о диссоциативном возбуждении молекул. Из сравнения спектров, полученных в различных экспериментальных условиях, сделан вывод, что молекулы урацила, адсорбированные на поликристаллической поверхности, показывают большую устойчивость к фрагментации под действием электронного удара.

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

V.V. Kuzma, M.I. Shafranyosh, I.E. Mitropolsky, M.I. Sukhoviya,
Yu.Yu. Svyda, I.I. Shafranyosh
Uzhhorod National University, Voloshin Str., 54, Uzhhorod, 88000, Ukraine,
e-mail: vasja_kuzma@ukr.net

LUMINESCENCE OF THE NUCLEIC ACID BASES URACIL MOLECULES IN DIFFERENT PHASE STATES UNDER THE 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 $P \leq 5 \cdot 10^{-9}$ Torr 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.

PACS: 87.15.-v, 78.45.+h

REFERENCES

1. Ulysse Pedreira-Segade, Cécile Feuillie, Manuel Pelletier, Laurent J. Michot, Isabelle Daniel Adsorption of nucleotides onto ferromagnesian phyllosilicates: Significance for the origin of life // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2016. – V. 176. – pp. 81-95.
2. Sukhovija M.I., Slavik V.N., Shafranyosh I.I., Shimon L.L. Interaction of nucleic acid bases molecules with low-energy electrons // *Biopolym. Cell*. – 1991. – V. 7. – № 6. – pp. 77-82.
3. 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. – № 20. – P. 4155-4162.
4. Pop S.S., Sharodi I.S. (2001), *Physical electronics [Fizychna elektronika]*, Evrosvit, Lviv, 248 p.
5. M.I. Lintur, L.M. Markovich, V.O. Mastuyugin, M.V. Prikhod'ko, I.S. Sharodi, (2001), “Ultrahigh-vacuum electron-photon spectrometer” [Nadvysokovakuumnyi elektron-fotonnyi spektrometr], *Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics [Naukovyi visnyk Uzhhorodskoho natsionalnoho universytetu. Seriya Fizyka]*, Issue 10, pp. 191 – 194.
6. Shafranyosh I.I., Sukhoviya M.I. Inelastic collisions of the uracil molecules with electrons // *J. Chem. Phys.* – 2012. – V. 137 (18). – pp. 184303-184309.
7. N.Ya. Dodonova. Vacuum UV – photophysics and photochemistry of biomolecules // *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* – 1993 – V. 18. – pp. 111-121.
8. Herzberg G. *Molecular spectra and molecular structure. III. Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules.* – New Jersey: Van Nostrand, 1966. – 745 p.
9. Pearse R.W., Gaydon A.G. *The identification of molecular spectra.* – London: Chapman, 1963. – 562 p.
10. Skubenych V.V., Povch M.M., Zapesochnyy Y.P. (1978) Abstracts of the VII All-Union Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions, [Tezysy dokladov VII Vsesoyuznoyi konferentsiyi po fizyke elektronnykh i atomnykh stolknoveniy], Issue 1, Petrozavodsk, p.102.
11. Johims H-W., Schwel M., Baumgärtel H. and Leach S.. Photoion mass spectrometry of adenine, thymine and uracil in the 6–22 eV photon energy range // *Chem. Phys.* 2005. – V. 314. – P. 263-282.

© Ужгородський національний університет