

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

Свида Юрій Юрійович

УДК 537.563.2; 544.173;
544.174; 539.19

**ПРОЦЕСИ ЗБУДЖЕННЯ ТА ІОНІЗАЦІЇ МОЛЕКУЛ АДЕНІНУ ТА
ГУАНІНУ ЕЛЕКТРОННИМ УДАРОМ**

01.04.04 - фізична електроніка

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Ужгород – 2020

Дисертація є рукопис.

Робота виконана на кафедрі квантової електроніки і в Проблемній науково-дослідній лабораторії фізичної електроніки ДВНЗ «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник:

доктор фізико-математичних наук, професор
Шафраньош Іван Іванович
завідувач кафедри квантової електроніки, фізичного факультету
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»»

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, професор
Черняк Валерій Якович,
професор кафедри фізичної електроніки, факультету радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем
ДВНЗ «Київський національний університет імені Тараса Шевченка»

доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник
Ремета Євген Юрійович,
старший науковий співробітник відділу електронних процесів та елементарних взаємодій
Інститут електронної фізики НАН України

Захист відбудеться «___» _____ 2020 року, о ___ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 61.051.01 у ДВНЗ «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти та науки України за адресом: 88000, м. Ужгород, вул. Волошина 54, ауд 181.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці ДВНЗ «Ужгородський національний університет» (м. Ужгород, вул. Університетська, 14).

Автореферат розісланий «___» _____ 2020 року

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
доктор фіз.-мат. наук, проф.



Грабар О.О.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Важливими компонентами «архітектури» макромолекул ДНК і РНК є молекули азотистих основ: аденін, гуанін, тимін, урацил і цитозин. Природний енергетичний стан молекул основ забезпечує стабільність зв'язків між двома нитками макромолекул, синтез білків і регуляторні процеси на молекулярному і клітинному рівнях, а також функціонування нуклеїнових кислот (НК) як генетичних носіїв. Перераховані функції можуть бути втраченими при поглинанні молекулами основ порцій енергій від повільних електронів, які утворюються в біооб'єктах внаслідок зовнішнього опромінення. В результаті такого поглинання відбувається збудження електронно-коливних станів молекул з їх подальшим розпадом, з різною ймовірністю, по різних каналах. Це передусім радіаційні переходи, як в самих молекулах, так і в її дисоційованих фрагментах. А також, електронні переходи з утворенням позитивних і негативних іонів. Фізична картина даних процесів може бути отримана в дослідженнях процесів збудження та іонізації азотистих основ під дією електронів. На сьогодні, більшість досліджень процесів збудження молекул азотистих основ представлені у виді спектрів поглинання та люмінесценції водних розчинів даних молекул при збудженні УФ-випромінюванням. Щодо дослідження «чистих» молекул, які знаходяться в газовій фазі, то їх небагато. Зокрема, збудження електронами молекул тиміну вивчалось в роботі [1*], аденіну [2*], урацилу [3*]. Для молекули гуаніну такі дослідження є взагалі відсутні. Щодо іонізації, то хоч даних робіт і багато, однак в них наводяться суперечливі дані по абсолютних перерізах утворення позитивних іонів молекул азотистих основ, які можуть помітно відрізнятися один від одного. Також, досі є не зрозумілий ланцюг поступової фрагментації даних молекул з утворенням молекулярних фрагментів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Представлені дослідження виконані у відділі електронних процесів Проблемної науково-дослідної лабораторії фізичної електроніки УжНУ і входить до двох науково-дослідницьких тем, затверджених Міністерством освіти і науки України:

1. Збудження біомолекул електронним ударом (№ держреєстрації: 0112U002897, термін виконання: 01.01.2013 – 31.12.2014 р.).
2. Фізика процесів в плазмі джерел селективного ультрафіолетового і видимого випромінювання, іонів, наночастинок та кластерів (№ держреєстрації: 0116U004785, термін виконання: 01.01.2016 – 31.12.2018 р.).

Мета і завдання дослідження. Виходячи із вище сказаного, метою даної роботи було проведення комплексних досліджень процесів збудження та іонізації молекул основ НК аденіну та гуаніну під дією електронів. Для чого були отримані спектри емісій молекул аденіну та гуаніну в УФ та видимій області спектру та перерізи збудження найбільш інтенсивних молекулярних смуг, які спостерігаються в даних спектрах. Визначено абсолютні величини ефективних перерізів повної та дисоціативної іонізації біологічно важливих молекул електронами. Виміряні мас-спектри, здійснений теоретичний

розрахунок довжин зв'язків та енергетичних рівнів молекул та встановлено механізми перебігу вказаних процесів.

У відповідності до мети дисертаційної роботи необхідним було виконати наступні завдання:

1. Створення джерел молекулярного пучка та розробка методики визначення концентрації молекул у пучку.
2. Створення експериментальної установки з пучками електронів та молекул основ НК, що перетинаються для визначення повних перерізів іонізації молекул аденіну та гуаніну.
3. Створення експериментальних установок з паронаповненою коміркою та паронаповненою кюветою для отримання спектрів люмінесценції молекул аденіну та гуаніну в УФ та видимій області спектру.
4. Встановлення механізмів перебігу іонізаційних процесів та їх модельний опис в прикладних умовах.

Об'єктом дослідження є фізична картина перебігу процесів збудження та іонізації молекул аденіну та гуаніну при взаємодії з низькоенергетичними електронами.

Предметом дослідження були процеси повної та дисоціативної іонізації та процеси збудження молекул електронами малих енергій, вивчення мас-спектрів та енергетичних залежностей ефективних перерізів вказаних процесів від їх порогу до 200 еВ.

Методи дослідження: мас-спектроскопічний метод для вивчення мас-спектрів молекул та парціальних перерізів іонізації, електронний метод з використання електрон-молекулярних пучків, що перетинаються для визначення повних перерізів утворення позитивних іонів, оптичний метод з використанням паронаповненої комірки та кювети для вивчення процесів збудження та визначення функцій збудження найбільш інтенсивних смуг в спектрах даних молекул.

Наукова новизна

В результаті виконаних досліджень, було виконано наступне:

1. Вперше визначені абсолютні величини та енергетичні залежності повних перерізів утворення позитивних іонів молекул аденіну та гуаніну.
2. Виміряні мас-спектри молекул аденіну і гуаніну та визначені схеми їх фрагментації.
3. Вперше визначені абсолютні значення парціальних перерізів утворення іонних фрагментів при взаємодії молекул аденіну та гуаніну з електронами.
4. Отримані спектри люмінесценції молекул аденіну та гуаніну при взаємодії з електронами різної енергії в інтервалі довжин хвиль 250-500 нм. Для молекул гуаніну дані дослідження виконані вперше.
5. Визначені функції збудження найбільш інтенсивних молекулярних смуг в спектрах аденіну та гуаніну ініційованих електронами в інтервалі енергій електронів від порогу до 100 еВ.

Практичне значення одержаних результатів. Отримані дані можуть бути використані: для оцінки радіаційних змін в молекулах ДНК і РНК при

внутрішньому β -опромінюванню і створення нових методів щодо захисту від наслідків негативного впливу малих доз радіації; в якості методики визначення абсолютних величин повних перерізів іонізації широкого класу біомолекул; як методику дослідження люмінесценції біомолекул в умовах електричного розряду.

Достовірність одержаних результатів підтверджується результатами проведених досліджень, їх відтворюваністю і багатократністю вимірів.

Особистий внесок здобувача полягає у постановці та проведенні експериментальних досліджень та теоретичних розрахунків і є наступними:

- автором розроблено та виготовлено окремі вузли експериментальної установки, а саме: джерела пучків електронів, джерел молекулярних пучків та паронаповнена кювета;
- автором за участі співробітників науково-дослідницької групи, були підготовлені та проведенні досліджень процесів збудження та іонізації молекул, що зумовлено складною процедурою підготовки та проведення експериментальних досліджень і правилами техніки безпеки у наукових лабораторіях;
- автором оброблено результати досліджень та теоретично розраховано довжини зв'язків та енергетичних рівнів досліджуваних молекул.

В опублікованих із співавторами наукових працях особистий внесок дисертанта становить:

- у роботах [1-3] – у створенні електронного пучка, у проведенні вимірювань та обробці експериментальних даних, розрахунку довжин зв'язків нейтральних та іонізованих молекул;
- у роботах [4] – у створенні паронаповненої кювети, постановці експериментів та обробці експериментальних даних;
- у роботах [5, 6] – у створенні електронного та молекулярного пучка, постановці експериментів та обробці експериментальних даних;
- у роботах [7] – у пошуку та реферуванні літературних даних та співучасті в обговоренні та інтерпретації експериментальних результатів;

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на наступних наукових конференціях: XXII International School-Seminar of Galyna Puchkovska «Spectroscopy of Molecules and Crystals», (Chynadiyovo, Ukraine, 2015); Міжнародній конференції молодих учених та аспірантів ІЕФ-2015, ІЕФ-2017, (Ужгород, Україна, 2015, 2017); 27th Symposium on Plasma Physics and Technology, (Prague, Czech Republic, 2016); 33rd European Congress on Molecular Spectroscopy, (Szeged, Hungary, 2016); XXX International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions, (Queensland, Australia, 2017); 72nd International Symposium on Molecular Spectroscopy, (Champaign-Urbana, Illinois, USA, 2017); 5th International Conference «Nanobiophysics: Fundamental and Applied Aspects», (Kharkiv, Ukraine, 2017); International Scientific Conference «Molecular Engineering and Computational Modelling for Nano- and Biotechnology: From Nanoelectronics to Biopolymers», (Cherkasy, Ukraine, 2018).

Публікації. За результатами дисертації опубліковано 16 наукових праць [1-16], в тому числі 7 статей у фахових наукових виданнях [1-7] і 9 – у матеріалах і тезах доповідей наукових конференцій [8-16].

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаної літератури. Робота викладена на 132 сторінках, містить 76 рисунків, і 9 таблиць. Список літератури налічує 90 джерел.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, наведено зв'язок дисертаційної роботи з науковими роботами, сформульовано мету та завдання, об'єкт, предмет та методи дослідження, наукову новизну досліджень, практичне значення одержаних результатів. Представлений особистий внесок автора, апробацію результатів роботи та наукові публікації за темою дисертації, дані про структуру та обсяг дисертаційної роботи.

У **першому розділі** дисертації представлено загальний фізичний опис процесів збудження та іонізації складних молекул та літературний огляд методів і результатів їх досліджень.

З аналізу літературних джерел по дослідженню процесів збудження та іонізації молекул азотистих основ НК встановлено, що дослідження даних процесів почали ще в 60-х роках ХХ ст. Перші дослідження по збудженню проводилися спектрофотометрами за допомогою, яких отримували як спектри поглинання так і спектри випромінювання досліджуваних молекул. Спостерігається розкид максимумів флюоресценції та фосфоресценції молекул НК в роботах різних авторів, на яке може впливати багато чинників, серед яких: рН розчину молекул; довжина хвилі збуджуючого випромінювання; система реєстрації випромінювання. Дослідження процесів іонізації молекул азотистих основ НК представлено більш широко порівнюючи із збудженням. В огляді показано, що іонізатором молекул азотистих основ НК можуть служити як електрони, так і фотони, протони чи багатозарядні іони. Поряд з цим, спостерігається розкид абсолютних величин перерізів утворення іонів отриманих різними авторами. Є розбіжності у мас-спектрометричних дослідженнях, а також відсутня коректна схема поступової фрагментації молекул азотистих основ НК.

У **другому розділі** описані експериментальні установки та методики досліджень процесів збудження та іонізації молекул азотистих основ НК електронним ударом.

Для отримання газової фази біомолекул були використані три методи – метод паронаповненої комірки та метод тліючого розряду при низькому тиску для дослідження процесів збудження, метод паронаповненої комірки для мас-спектрометричних досліджень та метод електрон-молекулярного пучка, що перетинаються для визначення абсолютних величин та енергетичних залежностей перерізів утворення позитивних іонів.

Джерелами електронного пучка служили трьохелектродна електронна гармата для дослідження процесів збудження та п'ятиелектродна гармата для

дослідження процесів іонізації. Перший електрод для гармати знаходився при невеликому негативному потенціалі, відносно катода, який затримував низькоенергетичну частину електронів з катода. Пучок електронів уловлювався протяжним циліндром Фарадея (приймач електронів), на який подавався невеликий позитивний потенціал відносно охоронного електроду. Паралельно до осі електронного пучка створювалося однорідне магнітне поле індукцією $B = 1,2 \cdot 10^{-2}$ Тл. Калібрування енергетичної шкали електронів здійснювалося за положенням резонансного піку утворення негативного іону молекули SF_6 . З цією метою камера зіткнулась за допомогою прецизійної системи напуску заповнювалась газом SF_6 і вимірювався струм негативних іонів при скануванні енергії пучка електронів. Енергетичне положення резонансу визначало нуль шкали енергій електронів, а ширина резонансу на половині його висоти характеризувала енергетичну неоднорідність пучка електронів – $\Delta E_{1/2}$. Вимірювання енергетичних залежностей перерізів утворення іонів проводилися при силі струму електронного пучка $\sim (1-5) \cdot 10^{-6}$ А та $\Delta E_{1/2} \sim 0,3$ еВ. Струм розжарення катода становив 2,6-3,0 А. Значення потенціалів на електродах гармати для трьохелектродної гармати складала: $V_1 (A_1) = 6-10$ В; $V_2 (A_2) = 100$ В, для п'ятиелектродної гармати: $V_1 (A_1) = - 0,15$ В; $V_2 (A_2) = 12$ В; $V_{3,4} (A_{3,4}) = 4-8$ В.

Методика дослідження процесів збудження методом паронаповнені комірки полягала в наступному. У спеціальний контейнер розміщували досліджувану речовину, яку нагрівали до певної температури. Утворена газова фаза речовини по паропроводу поступала у замкнений об'єм кубічної форми (комірку). На одній із зовнішніх граней комірки монтувалася діафрагма для вводу електронного пучка та саме джерело пучка, а на протилежній – приймач пучка електронів (циліндр Фарадея). Випромінювання, стимульоване електронним пучком, виводиться із комірки через два літій-фторові віконця, змонтованих на протилежних гранях комірки і фокусувалося на вхідну щілину спектрофотометра. Для дослідження явища люмінесценції біомолекул в умовах тліючого розряду при низькому тиску була сконструйована експериментальна установка, основними вузлами якої є розрядний пристрій, система реєстрації випромінювання і система вакуумного помпування розрядної трубки. На осьовій лінії трубки розміщувалися молібденові електроди – катод і анод, а в найбільш холодному місці трубки термодатчик температури (хромель-алюмель). Досліджуваний препарат поміщався в трубку, яка попередньо піддавалася процедурі вакуумного знегажування та очистки. Газова фаза біомолекул отримувалася резистивною біфілярною обмоткою через яку проходив постійний електричний струм. Щоб унеможливити конденсації парів на кварцовому віконці його поміщали в додатковий термостат, температура якого на 20 К була вище за температуру основного термостату. Після попереднього помпування розрядної трубки з досліджуваним препаратом, трубка розміщувалася у термостат. Отримання газової фази виконувалося поступовим зростанням температури термостату, яка контролювалася термопарою. Люмінесцентні дослідження проводилися при насичення парів біомолекул при яких було можливе запалення розряду. В обох методах

випромінювання, яке виникало під дією електронів за допомогою конденсора фокусувалося на вхідну щілину дифракційного монохроматора МДР-23, обернена лінійна дисперсія якого становить 1,3 нм/мм (у діапазоні $\lambda = 200-800$ нм). Виділене монохроматором випромінювання детектувалося фотоелектронним помножувачем (ФЕП) типу ФЕУ-106, вихідний сигнал з якого поступав у блок реєстрації та управління експериментом.

Процеси утворення позитивних іонів визначалися в умовах пучків електронів та молекул, що перетинаються. Основні вузли експериментальної установки наступні: джерела молекулярного та електронного пучків; система реєстрації іонного струму; джерело магнітного поля; камера зіткнень та система її вакуумного помпування. Система реєстрації працювала в режимі вимірювання струмів іонів і електронів при фіксованій енергії електронного пучка (для визначення абсолютного перерізу іонізації) або в режимі вимірювання відношення струму іонів до струму електронів при ступінчастому скануванні енергії пучка електронів (для визначення енергетичної залежності перерізу іонізації). Працювала система реєстрації таким чином. У місці перетину електронного та молекулярного пучків відбувалося утворення іонів. Маючи початковий імпульс руху, іони рухалися у напрямку прохідного колектора, в якому розміщувався осьовий електрод (зонд). На зонд подавався потенціал 25 В від гальванічного джерела, полярність якого була протилежною полярності реєстрованих іонів. Необхідна величина потенціалу знаходилася в окремому експерименті і забезпечувала повний збір іонів, що утворилися в області перетину пучків молекул і електронів. Магнітне поле В перешкоджало попаданню на зонд електронів, розсіяних на молекулах і поверхнях електродів. Струм утворених іонів вимірювався за допомогою електрометричного підсилювача типу В7-30, вихідний сигнал якого поступав на вхід карти РІО 3232.

Процес досліджень здійснювався у чотири етапи. На першому етапі проводилися контрольні дослідження калібрування енергетичної шкали електронів, методика яких описана вище. На другому етапі у камері зіткнень створювався вакуум $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ Па. Вводилося в дію джерело молекулярного пучка і вимірювалися енергетичні залежності повних перерізів утворення позитивних іонів молекул. На третьому етапі визначалися абсолютні перерізи утворення позитивних іонів молекул. На четвертому етапі проводилися мас-спектрометричні дослідження і визначалися абсолютні величини перерізів утворення молекулярних іонів та позитивно заряджених фрагментів молекул.

Для визначення парціальних перерізів утворення позитивних іонів молекул основ НК передбачав мас-спектрометричний аналіз продуктів реакцій. Для цієї мети був використаний мас-спектрометр серійного виробництва МІ-1201, який відноситься до статичних мас-спектрометрів із секторним магнітним аналізатором.

У **третьому розділі** представлені результати дослідження процесів іонізації азотистих основ НК аденіну та гуаніну електронним ударом та їх обговорення. Для прикладу, мас-спектр молекул гуаніну представлений на рис. 1. Зальною рисою мас-спектрів молекул аденіну та гуаніну при

бомбардуванні електронів з енергією 95eV є: присутність найбільш інтенсивних ліній, які відповідають однозарядженим молекулярним іонам (лінія $m/z = 135$ – для аденіну, лінія $m/z = 151$ – для гуаніну); наявність великої кількості ліній різної інтенсивності, які відносяться до новостворених іонних фрагментів; відсутність ліній двозарядних молекулярних іонів; відсутність іонів димерних і тримерних молекулярних сполук.

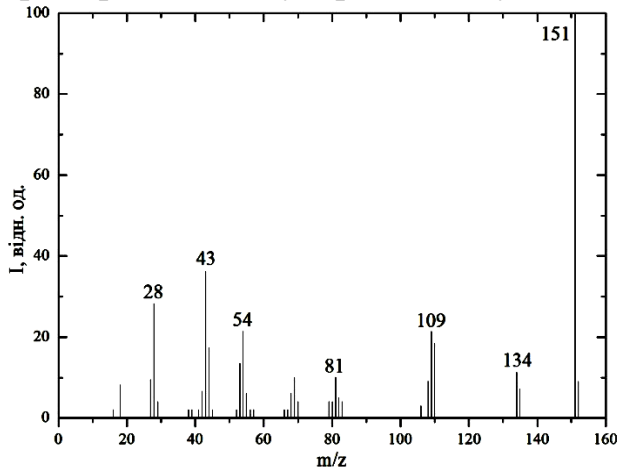


Рис. 1. Мас-спектр гуаніну при енергії електронів 95 eV

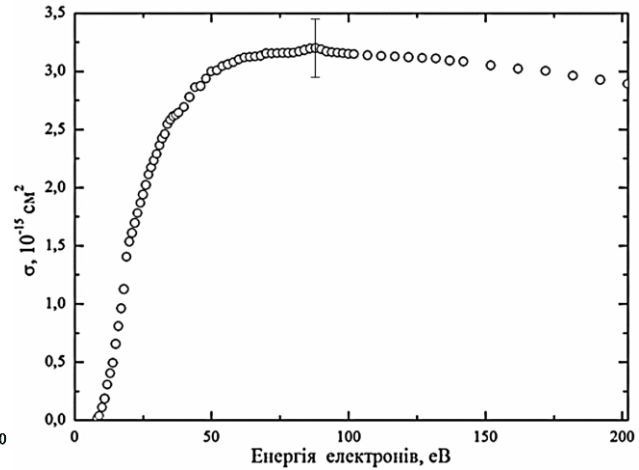


Рис. 2. Залежність абсолютної величини перерізу утворення позитивних іонів гуаніну від енергії електронів

Проведені експериментальні дослідження по визначенню абсолютних величин перерізів іонізації та їх енергетичних залежностей (функцій іонізації) для молекул аденіну та гуаніну в інтервалі енергій бомбардуючих електронів від порога до 200 eV. Енергетична залежність абсолютної величини перерізу утворення позитивних іонів гуаніну представлена на рис. 2. Функції іонізації зазначених молекул після припорогового зростання є досить пологими зі слабо вираженими особливостями і з широкими максимумами в діапазоні від 85 до 95 eV. Зокрема, максимальне значення перерізу іонізації аденіну досягається при енергії 90 eV і рівне $(2,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$. Для гуаніну максимальне значення перерізу іонізації відповідає $(3,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ і спостерігається при енергії 88 eV. Вимірний нами енергетичний поріг іонізації для аденіну становить $(8,8 \pm 0,2) \text{ eV}$, для гуаніну – $(8,3 \pm 0,2) \text{ eV}$.

Отримані дані по повним перерізам іонізації молекул аденіну і гуаніну, а також їх мас-спектри дозволили визначити парціальні перерізи утворення іонів найбільш ймовірних фрагментів цих молекул при енергії бомбардування електронів у 95 eV. Аналіз даних таблиць та мас-спектрів показує, що утворення молекулярних іонів аденіну і гуаніну є переважаючими процесами. Це свідчить про достатню стійкість досліджуваних основ НК до електронного удару. Даний факт є дуже значущим для таких складних органічних молекул, як аденін і гуанін, коли найбільший парціальний переріз іонізації характеризує утворення молекулярного іона. Звертають на себе увагу іонні фрагменти, для яких характерні значні перерізи утворення. Зокрема, для аденіну це фрагменти

– $C_4H_4N_4^+$, $C_3H_3N_3^+$, $C_2H_2N_2^+$, $C_3H_2N_2^+$, $C_2HN_2^+$, CH_2N^+ , CHN^+ , а для гуаніну – $CHNO^+$, CO^+ , $CH_4N_2^+$, CH_2NO^+ , $C_2H_2N_2^+$, $C_2HN_2^+$, $C_4H_3N_3O^+$, $C_4H_4N_3O^+$. Інші іонні фрагменти молекул характеризуються значно меншими перерізами утворення $\sim (10^{-17} - 10^{-18}) \text{ см}^2$.

Для пошуку найбільш імовірних схем фрагментації молекул аденіну і гуаніну під дією електронного удару було виконано квантово-хімічні розрахунки структурних параметрів молекул та їх іонів за допомогою напівемпіричних методів AM1 та DFT, які входить в програмний пакет HyperChem 8.0. Для фрагментації молекулярних іонів необхідний одночасний розрив хоча б двох зв'язків. Ті хімічні зв'язки, які збільшуються, а отже послаблюються при іонізації молекули, повинні вказувати на найбільш вірогідні маршрути фрагментації. Логічно припустити, що найбільш імовірні розриви повинні бути в тих місцях, для яких суми двох зв'язків є максимальними. Одночасний розрив трьох зв'язків видається менш імовірним.

Аденін. Найбільш інтенсивна лінія в мас-спектрі аденіну належить молекулярному іону. Ефективний переріз його утворення становить $0,7 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$, що складає 24,3% від повного перерізу іонізації аденіну. Як було сказано вище, для фрагментації молекулярного іона необхідні одночасні розриви, по крайній мірі, двох зв'язків. Для молекулярного іона аденіну, в першу чергу, слід виділити такі пари зв'язків: 1. C6-C5, N1-C6; 2. C6-C5, N3-C2; 3. N7-C8, N9-C4; 4. N1-C6, N3-C2 (див. рис. 3). Імовірності розривів цих пар зв'язків слід вважати незалежними, а новоутворені фрагменти можуть бути джерелом подальшого розпаду.

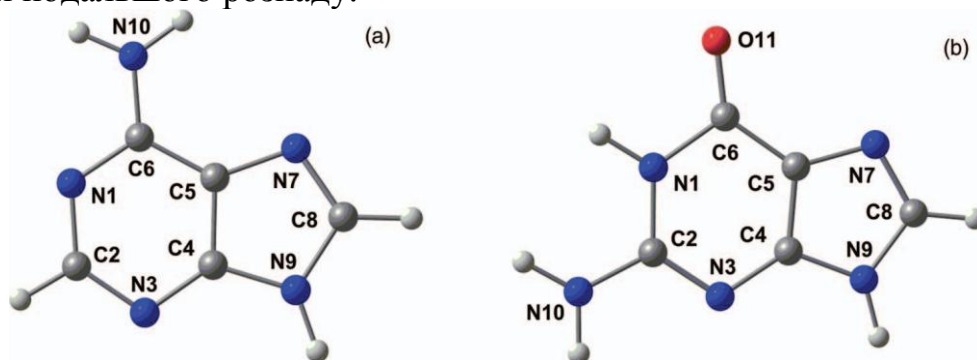
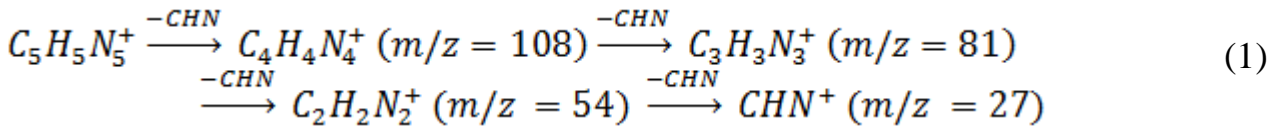


Рис. 3. Оптимізована структура та нумерація атомів у молекулах аденіну (а) та гуаніну (б)

Розриви зв'язків C6-C5, N1-C6 та N7-C8, N9-C4 можна вважати практично однаково ймовірними. У цих випадках молекулярний іон $C_5H_5N_5^+$ втрачає фрагмент $C_4H_3N_4$ і продукує заряджений фрагмент CH_2N^+ ($m/z = 28$).

При розриві зв'язків C6-C5, N3-C2 молекулярний іон $C_5H_5N_5^+$ втрачає нейтральний фрагмент $C_2H_3N_2$ і утворює заряджений фрагмент $C_3H_2N_3^+$ ($m/z = 80$).

Розрив зв'язків N1-C6, N3-C2 можна вважати основним шляхом дисоціації іона аденіну $C_5H_5N_5^+$, оскільки він характеризується найбільшою сумою зміни двох довжин зв'язків. Ініціюється основний шлях фрагментації іона аденіну, що пояснює появу великої частини інтенсивних ліній у мас-спектрі:



Фрагмент $C_4H_4N_4^+$ ($m/z = 108$), який утворюється при розриві зв'язків N1-C6, N3-C2 може зазнати переносу одного або двох атомів гідрогену, що продукує утворення ізомеру. Згідно DFT розрахунків, продукт переносу двох атомів гідрогену з атома N10 до N3 є найбільш стійким серед усіх іонів $C_4H_4N_4^+$ ($m/z = 108$). Розрив зв'язків C4-C5 та C8-N9 даного іона призведе до утворення лінійного (ланцюжкового) фрагменту N10-C6-C5-N7-C8-H. Такий процес фрагментації призводить до утворення нейтрального фрагмента CH_3N_2 та утворення іона $C_3HN_2^+$ ($m/z = 65$), що спостерігається в мас-спектрі. Крім цього, розрив хімічного зв'язку C8-N9 може супроводжуватися передачею атома гідрогену від атома N9 до групи СН. Таким чином, утворюються нейтральний фрагмент CH_2N_2 та іон $C_3H_2N_2^+$ ($m/z = 66$). Даний шлях фрагментації іонів $C_4H_4N_4^+$ передбачається квантово-хімічними розрахунками і добре узгоджується з отриманим нами мас-спектром.

Розпад іона $C_4H_4N_4^+$, при розриву зв'язків C4-C5 та C8-N9, може включати також альтернативну фрагментацію до іона $CH_3N_2^+$ ($m/z = 43$) та нейтрального фрагмента C_3HN_2 . Даний іон послідовно втрачаючи атоми гідрогену, формує фрагменти $CH_2N_2^+$ ($m/z = 42$), CHN_2^+ ($m/z = 41$) та CN_2^+ ($m/z = 40$).

Гуанін. Наявність в молекулі гуаніну групи C=O істотно відрізняє його мас-спектр від мас-спектру аденіну, а, відповідно, і схеми фрагментації. Зокрема, для гуаніну не спостерігається основний фрагментаційний шлях, який би пояснював наявність більшої частини інтенсивних ліній в його мас-спектрі, як у випадку з аденіном.

Найбільш інтенсивна лінія в спектрі гуаніну відповідає молекулярному іону. Ефективний переріз його утворення дорівнює $1,1 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$, що становить 31,5% від повного перерізу іонізації гуаніну. Для визначення схем фрагментації молекулярного іона гуаніну, слід виділити такі пари зв'язків: 1. C6-C5, C6-N1; 2. C6-C5, N3-C2; 3. C6-C5, C2-N1; 4. N3-C2, C6-N1; 5. C2-N1, N3-C2; і 6. N7-C8, N9-C4. Можливості розриву цих зв'язків можна вважати незалежними, а новоутворені фрагменти можуть бути джерелами подальшої дисоціації.

При розриві зв'язків C6-C5, C6-N1, молекулярний іон $C_5H_5N_5O^+$ втрачає фрагмент $C_4H_5N_5$ і продукує заряджений фрагмент CO^+ ($m/z = 28$). Лінія з $m/z = 28$ є третьою за інтенсивністю в мас-спектрі гуаніну. Деякий внесок в інтенсивність цієї лінії вносять і заряджені фрагменти CH_2N^+ , утворені при розриві зв'язків C2-N1, N3-C2 та N7-C8, N9-C4, хоча цей внесок не повинен бути значним через стабілізацію зв'язків C2-N1 з первинним процесом іонізації.

Розрив зв'язків C6-C5, N1-C2 в молекулярному іоні $C_5H_5N_5O^+$ призводить до втрати нейтрального фрагмента $C_4H_4N_4$ з утворенням зарядженого радикалу $CHNO^+$ ($m/z = 43$) з найбільш інтенсивною лінією після лінії молекулярного іона гуаніну. Цей шлях фрагментації не може бути дуже ефективним, оскільки зв'язок N1-C2 скорочується, тобто посилюється, при іонізації молекули. У той же час, розрив зв'язків N3-C2, C6-N1 призводить до появи того ж фрагменту з $m/z = 43$ з утворенням іону $CN_2H_3^+$.

Аналіз мас-спектра вимагає припустити додатковий шлях фрагментації (розрив зв'язків C4-N3, N1-C2), коли молекулярний іон $C_5H_5N_5O^+$ втрачає нейтральний фрагмент CH_2N_2 , що призводить до утворення зарядженого фрагмента $C_4H_3N_3O^+$ ($m/z = 109$). В той же час, заряджений фрагмент $C_4H_3N_3O^+$ може послідовно втрачати групи CHN з утворенням іонів $C_3H_2N_2O^+$ та C_2HNO^+ з $m/z = 82$ і 55 . Однак даний шлях малоімовірний, оскільки вимагає розриву двох зв'язків, які посилюються при іонізації.

Для утворення іонів з $m/z = 54, 53$ відбувається послідовний процес розриву зв'язка C5-C6, який послаблюється після іонізації з наступним розривом зв'язків C5-C4 та C4-N9, які також збільшуються при іонізації. Це призводить до утворення нейтрального $C_3H_3N_3O$ та зарядженого фрагменту $C_2H_2N_2^+$.

Втрата аміаку ($151-17 = 134$) та аміногрупи ($m/z = 135$) з первинного іона гуаніну ($m/z = 151$) забезпечує помірний сигнал у мас-спектрі гуаніну. Процес розпочинається з розриву піримідинового кільця шляхом розриву зв'язка C6-N1 з одночасним переносом атому гідрогену з N1 на N10. Після чого, є певний шанс розриву зв'язка N10-C2.

У **четвертому розділі** представлені результати експериментальних досліджень явища люмінесценції молекул азотистих основ НК – аденіну та гуаніну при різних фізичних умовах в УФ та видимій областях спектру ініційовані електронами різних енергій та проведена їх ідентифікація.

Спектри люмінесценції молекул гуаніну отриманих методом паронаповненої комірки при різній енергії пучка електронів та випромінювання молекул гуаніну в умовах тліючого розряду представлені на рис. 4, 5.

Як видно з рис. 4, у спектрах гуаніну виразно проявляються 19 молекулярних смуг і ліній, максимуми яких знаходяться при таких довжинах хвиль: $\lambda_{M, \lambda_m} = 289,2; 304,2; 307,2; 315,9; 326,5; 337,0; 355,3; 357,7; 362,0; 367,1; 386,1; 388,2; 391,6; 395,7; 415,5; 430,5; 434,4; 447,3; 486,1$ нм. Однак, у спектрі, що представлений на рис. 5 спостерігаються смуги та лінії, які відсутні на рис. 4. Більшість даних смуг у УФ області: $218,2; 228,1; 243,3; 268,5; 281,2; 295,7; 348,3; 375,5; 405,9$ нм.

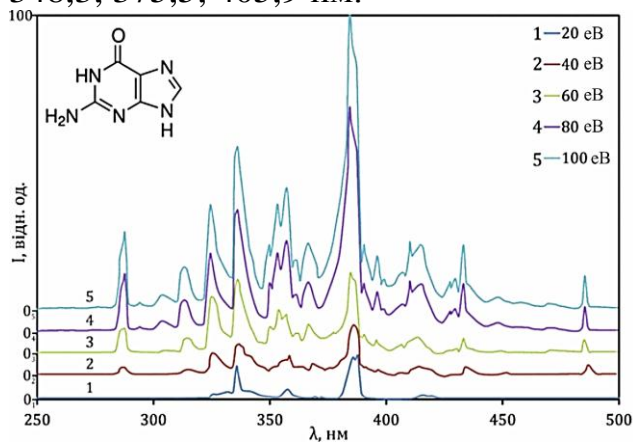


Рис. 4. Спектр люмінесценції гуаніну при різних енергій пучка електронів

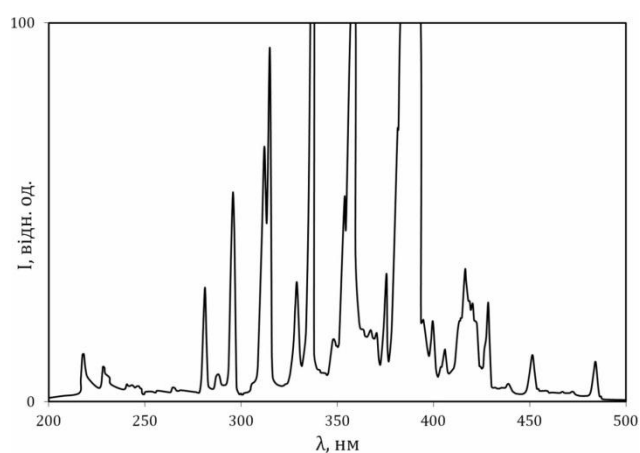


Рис. 5. Спектр люмінесценції молекул гуаніну в умовах тліючого розряду при температурі 350 K

У спектрах випромінювання аденіну отриманих методом паронаповненої комірки проявляються 22 молекулярні смуги та атомарні лінії максимуми яких знаходяться при таких довжинах хвиль $\lambda_m = 287,1; 298,2; 303,5; 308,0; 316,4; 327,0; 333,5; 337,0; 354,0; 357,4; 365,5; 385,2; 387,5; 393,8; 395,4; 402,4; 411,0; 415,0; 430,5; 434,1; 449,1; 486,1$ нм, які змінюють свої форми та інтенсивності в залежності від енергії електронів. Крім даних спектральних смуг та ліній, у спектрі розряду в парах аденіну проявляються ряд інших смуг та ліній з довжинами хвиль $\lambda_m = 255,6; 351,9; 368,9; 372,5; 375,9; 380,3; 407,2; 417,5; 421,8; 423,9; 444,2; 460,3; 467,9; 474,1; 494,8$ нм.

Кількість і форма спектральних смуг в спектрах аденіну та гуаніну свідчать про те, що природа їх походження пов'язана із збудженням електронних станів як цілої молекули, так і її іонізованих чи нейтральних фрагментів. Крім самих спектрів, також були визначені функції збудження найбільш інтенсивних смуг, що спостерігаються в спектрах випромінювання молекул аденіну та гуаніну. А саме: 289,2; 326,5; 337,0 та 415,5 нм для гуаніну та 337,0; 357,4; 415,0; 486,1 нм для аденіну.

Функції збудження являються пологими з максимумами при енергіях електронів в районі 55-75 еВ. Для смуг з довжинами хвиль $\lambda = 289,2$ нм та $\lambda = 337,0$ нм спостерігаються два чітко виражені максимуми. Зокрема, для функції збудження $\lambda = 289,2$ нм максимуми спостерігаються при енергіях електронів 36 еВ та 67 еВ, а для функції збудження $\lambda = 337,0$ нм при енергії електронів 28 еВ та 62 еВ, що може бути пояснено суперпозицією функцій збудження близько розташованих двох молекулярних смуг. Для молекулярної смуги $\lambda = 326,5$ нм був визначений енергетичний поріг збудження, який становить 12,4 еВ. Енергетичні пороги збудження для інших молекулярних смуг нами не визначалися з причини їх дуже низької інтенсивності випромінювання в припороговій області збудження.

Здійснити повну коректну ідентифікацію спектральних смуг, базуючись на існуючій базі літературних даних, досить складно. Однак, незважаючи на це, нам вдалося провести наступний аналіз природи походження смуг у спектрах люмінесценції молекул гуаніну та аденіну. Для цієї мети були використані отримані нами результати мас-спектрометричних досліджень та дані про ефективні перерізи повної та дисоціативної іонізації електронним ударом даних молекул [4*] та проаналізували фотоемісійні спектри багатоатомних хімічних сполук [5*-8*].

Спектральна лінія з довжиною хвилі $\lambda = 486,1$ нм, яка спостерігається на спектрах як молекули гуаніну так і аденіну, належить атому гідрогену (H_β серія Бальмера) і, до речі, присутня і у спектрах інших азотистих основ. Смуги з довжинами хвиль $\lambda = 447,3; \lambda = 430,5$ нм, ймовірно належать групі CO ($B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$). У формуванні смуги з $\lambda = 434,4$ нм можуть брати участь збуджені фрагменти CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$), N_2 ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$), H_2CN_2 ($\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$). Ми схилиємося до думки про переважний внесок фрагменту H_2CN_2 , а вузька лінія при $\lambda = 434,1$ належить $H\gamma$ серії Бальмера. Широку смугу з максимумом при $\lambda = 415,5$ нм можуть формувати переходи $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ і $\tilde{A} - \tilde{X}$ груп CO і N_2CN_2 відповідно. Інтенсивна смуга з $\lambda = 388,2$ нм формується фрагментами CO

($C^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$) і CN ($B^2\Sigma \rightarrow A^2\Pi$). Тут основний внесок слід віддати групі CO , оскільки ефективний переріз збудження електронного переходу ($C^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$) в CO є значний. Інтенсивна смуга з $\lambda = 386,6$ нм формується фрагментами CN ($B^2\Sigma \rightarrow A^2\Pi$) і CNC ($\Delta^2 \rightarrow ^2\Pi$). Внесок від радикалу CN можна вважати переважаючим. Незначної інтенсивності смуга з $\lambda = 367,1$ нм належить CO^+ ($B^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi$). Смуга з $\lambda = 355,3$ нм, ймовірно формується фрагментами $HNCN$ ($\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$) та N_2 ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$), причому внесок кожного з них у формування цієї смуги поки що невідомий. Смугу з $\lambda = 337,0$ нм слід ідентифікувати як суперпозицію переходів N_2 ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) та NCN ($^3\Pi_u \rightarrow ^2\Sigma_g^-$). Смуга з $\lambda = 326,5$ нм може формуватися фрагментами CN^+ ($C^1\Sigma \rightarrow A^1\Sigma$) та NCN ($\Delta^2 \rightarrow ^2\Pi$), однак внесок кожного на даний час ще не визначений. Дані молекулярні смуги та атомарні лінії спостерігаються як і в спектрах аденіну так і в спектрах гуаніну. На нашу думку, це супроводжується тим, що обидві молекули являються пуриновими основами і відрізняються лише одним атомом оксисену. І при фрагментації молекул електронами утворюються подібні фрагменти.

Звертаємо увагу на випромінювання в діапазоні довжин хвиль 327,2 нм – 341,5 нм і 410,3 нм – 419,7 нм у вигляді широких смуг, інтенсивність яких зростає з підвищенням енергії електронів та, на нашу думку, є проявом відповідно флюоресценції і фосфоресценції молекул гуаніну. Підтвердженням цього є дані роботи [9*], в якій досліджувалася фотолюмінесценція розчину гуаніну та виконані нами теоретичні розрахунки енергетичних рівнів молекули гуаніну напівемпіричним методом ZINDO/S, який входить до пакету програм Gaussian 09W та HyperChem 8.0.8. Згідно розрахунків, перший синглетний рівень молекули гуаніну, в шкалі довжин хвиль, становить – 331,81 нм (Gaussian) та 323,00 нм (HyperChem), що в межах похибки співпадає з нашими експериментальними даними. Однак, по розрахункам триплетних станів, перший триплетний стан молекули гуаніну становить 594,72 нм (Gaussian) та 539,05 нм (HyperChem), що не співпадає не лише з нашими експериментальними даними, але й з даними інших робіт [9*, 10*, 11*]. Таку невідповідність розрахованих та експериментальних даних можна пояснити тим, що радіаційний розпад наведених триплетних станів заборонений правилами відбору в наближенні LS зв'язку. Щодо третього триплетного стану, то заборона його радіаційного розпаду може бути не такою строгою. На нашу думку фосфоресценція гуаніну спостерігається в області 410,3 нм – 419,7 нм, що відповідає третьому триплетному стану молекули по теоретичним розрахункам та є близькими до результату роботи [9*].

Щодо випромінювання молекули аденіну, то по розрахункам енергетичних станів молекули аденіну, перший синглетний стан, перехід з якого в основний стан і проявляється у виді флюоресценції, становить – 295,16 нм (Gaussian) та 289,69 нм (HyperChem). І справді, на спектрах випромінювання молекул аденіну спостерігається смуга з $\lambda = 287,1$ нм, що в межах похибки співпадає з теоретичними розрахунками, а також співпадає з результатами роботи [9*]. Однак у більшості експериментальних робіт [2*, 10*, 11*] по вивченню люмінесценції молекул аденіну, на думку авторів, вказаних

дослідженнях, флюоресценція спостерігається у більш дальній області спектру. На наших спектрах в області довжин хвиль 328,2 – 342,6 нм спостерігається широка смуга, яку можна трактувати як флюоресценцію молекул аденіну і даний висновок співпадає з результатами робіт [2*, 9*].

Фосфоресценція молекул аденіну, по теоретичним розрахункам має спостерігатися при довжинах хвиль $\lambda = 559,36$ нм (Gaussian) та $\lambda = 465,54$ нм (HyperChem). На спектрі випромінювання молекул аденіну в умовах тліючого розряду проявляється смуга з довжиною хвилі $\lambda = 467,9$ нм, яка могла би трактуватися як фосфоресценція аденіну. Однак, дана смуга не спостерігається в спектрах при використанні паронаповненої комірки і лише в роботах [10*, 11*] фосфоресценція аденіну спостерігається в околі довжини хвилі $\lambda = 468$ нм. Натомість, у роботах [2*, 9*], за твердженням авторів цих робіт, фосфоресценція аденіну проявляється в більш ближній області спектру і залежить від джерела збудження та від умов приготування зразків (у виді пучка, розчину, плівок та рН розчину). На нашу думку фосфоресценція молекул аденіну має місце в районі довжин хвиль 406,5 – 422,5 нм, де на спектрах спостерігається широка смуга у виді підкладки і узгоджується з результатами робіт [2*, 9*].

Для ідентифікації іонних фрагментів, які спостерігаються в спектрах випромінювання, було здійснено порівняння спектрів випромінювання з мас-спектрами. На свічення іонізованих фрагментів вказує смуга з довжиною хвилі 326,5 нм, яка спостерігається на спектрах гуаніну (рис. 4), оскільки енергетичний поріг збудження даної смуги, визначений нами, дорівнює 12,4 еВ. Якщо енергію цієї спектральної смуги виразити у еВ і додати до потенціалу іонізації гуаніну $8,3 \pm 0,2$ еВ, то отримаємо величину $12,1 \pm 0,2$ еВ, що в межах похибок збігається з енергією збудження даної смуги. Таким чином, можна вважати, що верхнім станом смуги $\lambda_m = 326,5$ нм є іонний стан молекули гуаніну. З цієї причини не є дивним, що функція збудження смуги з $\lambda_m = 326,5$ нм є дуже подібною до функції іонізації гуаніну (див. рис. 6).

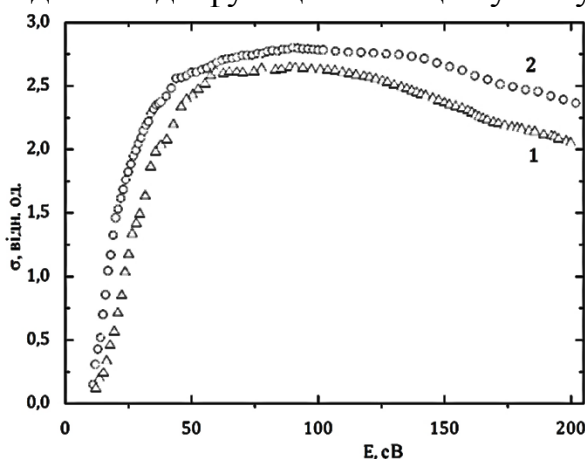


Рис. 6. Функція збудження спектральної смуги з $\lambda_m = 326,5$ нм (1) і функція іонізації гуаніну (2).

Також, важливо звернути увагу на лінію $m/z = 135$ у мас-спектрі гуаніну (рис. 1). Ця лінія може бути молекулярним іоном ізомеру аденіну, який

утворюється в процесі фрагментації молекулярного іона гуаніну на заряджений фрагмент $C_5H_5N_5^+$ та нейтральний атом кисню. При цьому, утворений атом кисню може бути в збудженому стані, а отже випромінювати лінію з відповідною довжиною хвилі. І дійсно, в спектрі гуаніну є лінія, яка, враховуючи її довжину хвилі, скоріш за все, належить атому кисню $\lambda=398$ нм. З цього випливає, що при непружній взаємодії гуанін може трансформуватися в молекулярний іон ізомеру аденіну. Тобто має місце явище трансмутації азотистої основи.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Виконані комплексні експериментальні дослідження процесів збудження та іонізації азотистих основ НК аденіну та гуаніну контрольованим електронним ударом від порогу до 100 еВ (для процесів збудження) та 200 еВ (для процесів іонізації). Експерименти були проведені методом електрон-молекулярних пучків, що перетинаються (для дослідження процесів іонізації) та методом паронаповненої комірки (для дослідження процесів збудження).

2. Досліджені мас-спектри молекул аденіну та гуаніну. Загальною ознакою представлених мас-спектрів є: присутність інтенсивних ліній, які відповідають однозарядженим молекулярним іонам (лінія $m/z = 135$ – для аденіну, лінія $m/z = 151$ – для гуаніну), наявність великої кількості ліній різної інтенсивності, які відносяться до новостворених іонних фрагментів, відсутність ліній двозарядних молекулярних іонів, відсутність іонів димерних і тримерних молекулярних сполук.

3. Вперше експериментальним шляхом визначені абсолютні величини повних перерізів утворення позитивних іонів аденіну та гуаніну та енергетичні залежності перерізів іонізації в інтервалі енергій електронів від порогу до 200 еВ. Функції іонізації зазначених молекул після припорогового зростання є пологими зі слабо вираженими особливостями і з широкими максимумами в діапазоні від 85 до 95 еВ. Максимальне значення перерізу іонізації аденіну досягається при енергії 90 еВ і рівне $(2,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. Для гуаніну максимальне значення перерізу іонізації відповідає $(3,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ і спостерігається при енергії 88 еВ. Вимірний нами енергетичний поріг іонізації для аденіну становить $(8,8 \pm 0,2) \text{ еВ}$, для гуаніну – $(8,3 \pm 0,2) \text{ еВ}$.

4. Вперше експериментальним шляхом визначені абсолютні величини парціальних перерізів іонізації молекул аденіну та гуаніну, запропоновані ймовірні схеми фрагментації даних молекул під дією електронного удару, для чого були виконані квантово-хімічні розрахунки структурних параметрів молекул та їх іонів за допомогою напівемпіричних методів AM1 та DFT, які входить в програмний пакет HyperChem 8.0.8.

5. Отримано спектри люмінесценції молекул аденіну та гуаніну під дією електронного пучка з енергією 20, 40, 60, 80 та 100 еВ методом паронаповненої комірки та спектри люмінесценції парів відповідних молекул в умовах тліючого розряду в області довжин хвиль 200-500 нм. У спектрах виразно проявляються понад 20 молекулярних смуг і ліній та запропонована їх ідентифікація. Для молекул гуаніну вказані дослідження проведені вперше.

6. Спектри люмінесценції молекул аденіну і гуаніну свідчать про їх інтенсивну фрагментацію, а саме руйнування молекулярних структур за рахунок процесів дисоціативного збудження, дисоціативного збудження з іонізацією, збудження електронних рівнів вихідної молекули та молекулярного іона.

7. Виміряні функції збудження найбільш інтенсивних смуг випромінювання у спектрах гуаніну ($\lambda = 289,2; 326,5; 337,0; 415,5$ нм) та аденіну ($\lambda = 337,0; 357,4; 486,1; 415,0$ нм) ініційованих електронами в інтервалі енергій електронів від порогу до 100 еВ. Функції збудження являються пологими з максимумами при енергіях електронів в районі 55-75 еВ. Для смуг з довжинами хвиль $\lambda = 289,2$ нм та $\lambda = 337,0$ нм спостерігаються два чітко виражені максимуми. Зокрема, для функції збудження $\lambda = 289,2$ нм максимуми спостерігаються при енергіях електронів 36 еВ та 67 еВ, а для функції збудження $\lambda = 337,0$ нм при енергії електронів 28 еВ та 62 еВ, що може бути пояснено суперпозицією функцій збудження близько розташованих двох молекулярних смуг.

8. Отримані дані можуть бути використані для оцінки радіаційних змін у молекулах ДНК і РНК при внутрішньому β - опроміненні біоб'єктів та практичних завдань в галузі біомедичної інженерії.

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- 1* I.I. Shafranyosh, M.I. Sukhoviya. Electron impact excitation of gas-phase thymine molecules // *Optics and Spectroscopy*. – V. 102. – №. 4. – 2007. P. 500–502.
- 2* М.І. Суховія, Є.І. Вощепинець, М.І. Шафраньош, Л.Л. Шимон. Збудження та іонізація аденіну електронним ударом. // *Биополимеры и клетка*. – Т. 12. – № 3. – 1996. С. 97-100.
- 3* I.I. Shafranyosh, M.I. Sukhoviya. Inelastic collisions of the uracil molecules with electrons // *The Journal of Chemical Physics*. – 137, 184303 (2012).
- 4* B.F. Minaev, M.I. Shafranyosh, Yu.Yu Svida, M.I. Sukhoviya, I.I. Shafranyosh, G.V. Baryshnikov and V.A. Minaeva. Fragmentation of the adenine and guanine molecules induced by electron collisions // *The Journal of Chemical Physics* 140, 175101 (2014).
- 5* Huber K.P., Herzberg G. *Molecular spectra and molecular structure. IV. Constants of diatomic molecules*. – New York: Van Nostrand Reinhold, 1979. – 716 p.
- 6* Herzberg G. *Molecular spectra and molecular structure. III. Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*. – New Jersey: Van Nostrand, 1966. – 745 p.
- 7* Pearse R.W., Gaydon A.G. *The identification of molecular spectra*. – London: Chapman, 1963. – 562 p.
- 8* Skubenich V.V., Zapesochnyi I.P. Excitation of diatomic molecules by collisions with monoenergetic electrons // *High Energy Chem*. – 1975. – V. 9. – № 5. – pp. 339-346.
- 9* J.W. Longworth, R.O. Rahn, R.G. Shulman. *Luminescence of Pyrimidines, Purines, Nucleosides and Nucleotides at 77°K. The Effect of Ionization and*

Tautomerization. // The Journal of Chemical Physics. – Vol 45. – №8. – 1966. – P. 2930-2939.

10* N.Ya. Dodonova. Vacuum UV – photophysics and photochemistry of biomolecules // J. Photochem. Photobiol. B: Biol. – V. 18. – 1993. P 111-121.

11* V.G. Tatake, T.S. Desai, P.V. San. Isothermal luminescence and thermoluminescence of nucleic acid bases following γ -irradiation // Photochemistry and Photobiology. – V. 24. – 1976. – P. 463-472.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації в наукових фахових виданнях

1. B.F. Minaev, M.I. Shafranyosh, Yu.Yu Svida, M.I. Sukhoviya, I.I. Shafranyosh, G.V. Baryshnikov and V.A. Minaeva. Fragmentation of the adenine and guanine molecules induced by electron collisions // The Journal of Chemical Physics 140, 175101 (2014); doi: 10.1063/1.4871881.
2. М.І. Шафраньош, А.В. Жиган, Ю.Ю. Свида, М.І. Суховія, В.С. Сільваші, І.І. Шафраньош, Б.П. Мінаєв, Г.В. Баришніков, В.А. Мінаєва. Іонізація молекул гуаніну в зіткненнях з електронами // Науковий вісник УжНУ. Серія Фізика. №36. – 2014. С. 137 – 143.
3. И.И. Шафраньош, Ю.Ю. Свида, М.И. Суховія, М.И. Шафраньош, Б.Ф. Мінаєв, Г.В. Барышников, В.А. Мінаєва. Абсолютные эффективные сечения ионизации молекул аденина и гуанина электронным ударом // Журнал технической физики, 2015, том 85, вып. 10. С. 16 – 22.
4. Ю.Ю. Свида, М.І. Суховія, М.О. Маргітич, М.І. Шафраньош, І.І. Шафраньош. Спектр свічення електричного розряду в парах аденіну // Науковий вісник УжНУ. Серія Фізика. №38. – 2015. С. 33 – 37.
5. Ю.Ю. Свида, М.І. Шафраньош, Е. Шамудовський, І.І. Перчак, М.О. Маргітич, М.І. Суховія, М.М. Чаварга, І.І. Шафраньош. Люмінесценція молекул гуаніну в газовій фазі під дією пучка електронів // Науковий вісник УжНУ. Серія Фізика. №39. – 2016. С. 106 – 112.
6. І.І. Шафраньош, Ю.Ю. Свида, М.І. Шафраньош, М.О. Маргітич, М.І. Суховія, М.М. Чаварга, Б.М. Маргітич, Ю.В.Бокоч. Люмінесценція молекул аденіну в газовій фазі під дією пучка електронів // Науковий вісник УжНУ. Серія Фізика. №41. – 2017. С. 126-131.
7. М.І. Шафраньош, Ю.Ю. Свида, І.І. Шафраньош. Молекулярні механізми впливу повільних електронів на біологічні структури // Біофізичний вісник. 2019, Вип. 42. С. 68-74.

Матеріали наукових конференцій

8. Ю.Ю. Свида, М.І. Шафраньош, О.В. Дзяпко, М.І. Суховія, М.О. Маргітич, С.І. Гала, І.І. Шафраньош. Спектр свічення електричного розряду в парах аденіну // ІЕФ-2015, Міжнародна конференція молодих учених і аспірантів. – Ужгород, 18-22 травня 2015 року. С. 227.
9. Yu.Yu. Svyda, M.I. Shafranyosh, M.M. Chavarga, M.I. Sukhoviya, I.I. Shafranyosh. Luminescence spectra of adenine molecules under the

- conditions of electrical discharge // XXII International School-Seminar of Galyna Puchkovska «Spectroscopy of Molecules and Crystals», September 27-October 4, 2015, Chynadiyovo, Zakarpattia, Ukraine. P. 66.
10. Svyda Yu.Yu., Shafranyosh M.I., Margitych M.O., Sukhoviya M.I., Shafranyosh I.I. Optical properties of electrical discharge in vapors of adenine molecules // 27th Symposium on Plasma Physics and Technology, 20-23 June, 2016, Prague, Czech Republic. P. 55.
 11. M.I. Shafranyosh, Yu.Yu. Svida, M.I. Sukhoviya, I.I. Shafranyosh. Luminescence spectra of guanine molecules under the electron impact // 33rd European Congress on Molecular Spectroscopy, 30 July-4 August 2016, Szeged, Hungary. P. 93.
 12. Svyda Yu.Yu., Shafranyosh M.I., Margitych M.O., Sukhoviya M.I., Shafranyosh I.I. Excitation of Guanine Molecules in Gas Phase under the Low Energy Electron Beam // XXX International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions, 26 July-1 August 2017, Queensland, Australia. P. – TU-92.
 13. Y.Y. Svyda, M.I. Shafranyosh, M.O. Margitych, M.I. Sukhoviya, I.I. Shafranyosh. Luminescence of adenine molecules in gas phase under the low energy electron beam // 72nd International Symposium on Molecular Spectroscopy, 19-23 June 2017, Champaign-Urbana, Illinois, USA. P. 132.
 14. Ю.Ю. Свида, I.I. Шафраньош, M.I. Суховія, M.I. Шафраньош. Свічення парів молекул гуаніну під дією електронного пучка // ІЕФ-2017, Міжнародна конференція молодих учених і аспірантів. – Ужгород, 23-26 травня 2017 року. С. 147-148.
 15. Shafranyosh I.I., Svida Yu.Yu., Shafranyosh M.I., Margitych M.O., Sukhoviya M.I., Petruljak V.I. The luminescence of guanine molecules under the electron beam // 5th International Conference «Nanobiophysics: Fundamental and Applied Aspects», 2-5 October 2017, Kharkiv, Ukraine. P. 93.
 16. I.I. Shafranyosh, Yu.Yu. Svida, M.I. Sukhoviya, M.I. Shafranyosh. Emission of spectral bands and lines at electron impact excitation of gas-phase guanine molecules // International Scientific Conference «Molecular Engineering and Computational Modelling for Nano- and Biotechnology: From Nanoelectronics to Biopolymers», September 25–26, 2018, Cherkasy, Ukraine. P.115-118.

АНОТАЦІЯ

Свида Ю.Ю. Процеси збудження та іонізації молекул аденіну та гуаніну електронним ударом – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.04 «Фізична електроніка». – ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Ужгород, 2020.

Робота присвячена комплексному дослідженню процесів збудження та іонізації молекул азотистих основ нуклеїнових кислот аденіну та гуаніну під дією електронів, з метою отримання нових даних про спектри емісій даних молекул в УФ та видимій області спектру і функції збудження молекулярних смуг, а також абсолютні величини ефективних перерізів повної та дисоціативної іонізації молекул аденіну та гуаніну електронами.

Досліджені мас-спектри молекул аденіну та гуаніну. Загальною ознакою представлених мас-спектрів є: присутність інтенсивних ліній, які відповідають однозарядженим молекулярним іонам аденіну та гуаніну, наявність великої кількості ліній різної інтенсивності, які відносяться до новостворених іонних фрагментів, відсутність ліній двозарядних молекулярних іонів, відсутність іонів димерних і тримерних молекулярних сполук.

Визначені абсолютні величини повних перерізів утворення позитивних іонів аденіну та гуаніну та енергетичні залежності перерізів іонізації в інтервалі енергій електронів від порогу до 200 еВ. Максимальне значення перерізу іонізації аденіну досягається при енергії 90 еВ і рівне $(2,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. Для гуаніну максимальне значення перерізу іонізації відповідає $(3,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ і спостерігається при енергії 88 еВ. Вимірний нами енергетичний поріг іонізації для аденіну становить $(8,8 \pm 0,2) \text{ еВ}$, для гуаніну – $(8,3 \pm 0,2) \text{ еВ}$.

Визначені абсолютні величини парціальних перерізів іонізації молекул аденіну та гуаніну та запропоновані ймовірні схеми фрагментації даних молекул під дією електронного удару.

Отримані спектри люмінесценції молекул аденіну та гуаніну під дією електронного пучка з енергією 20, 40, 60, 80 та 100 еВ методом паронаповненої комірки та спектри люмінесценції парів відповідних молекул в умовах тліючого розряду в області довжин хвиль 200-500 нм. У спектрах виразно проявляються понад 20 молекулярних смуг і ліній та наведена їх ідентифікація. Спектри люмінесценції молекул свідчать про їх інтенсивну фрагментацію, а саме руйнування молекулярних структур за рахунок процесів дисоціативного збудження, дисоціативного збудження з іонізацією, збудження електронних рівнів вихідної молекули та молекулярного іону.

Вимірні функції збудження найбільш інтенсивних смуг випромінювання у спектрах гуаніну ($\lambda = 289,2; 326,5; 337,0; 415,5 \text{ нм}$) та аденіну ($\lambda = 337,0; 357,4; 486,1; 415,0 \text{ нм}$) ініційованих електронами в інтервалі енергій від порогу до 100 еВ.

Ключові слова: електрон, молекула, позитивний іон, збудження, іонізація, фрагментація, нуклеїнова кислота, ДНК, аденін, гуанін.

АННОТАЦИЯ

Свида Ю.Ю. Процессы возбуждения та ионизации молекул аденина и гуанина электронным ударом – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.04 «Физическая электроника». – ГВУЗ «Ужгородский национальный университет», Ужгород, 2020.

Работа посвящена комплексному исследованию процессов возбуждения и ионизации молекул азотистых оснований нуклеиновых кислот аденина и гуанина под действием электронов, с целью получения новых данных о спектрах эмиссий этих молекул в УФ и видимой области спектра и функций возбуждения молекулярных полос, а также абсолютные величины эффективных сечений полной и диссоциативной ионизации молекул аденина и гуанина электронами.

Исследованы масс-спектры молекул аденина и гуанина. Общим признаком масс-спектров являются: присутствие интенсивных линий, соответствующих однозарядным молекулярным ионам аденина и гуанина, наличие большого количества линий различной интенсивности, которые относятся к новообразованным ионным фрагментам, отсутствие линий двухзарядных молекулярных ионов, отсутствие ионов димерных и тримерных молекулярных соединений.

Определены абсолютные величины полных сечений образования положительных ионов аденина и гуанина и энергетические зависимости сечений ионизации в интервале энергий электронов от порога до 200 эВ. Максимальное значение сечения ионизации аденина достигается при энергии 90 эВ и равно $(2,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. Для гуанина максимальное значение сечения ионизации соответствует $(3,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ и наблюдается при энергии 88 эВ. Измеренный нами энергетический порог ионизации для аденина составляет $(8,8 \pm 0,2) \text{ эВ}$, для гуанина – $(8,3 \pm 0,2) \text{ эВ}$.

Определены абсолютные величины парциальных сечений ионизации молекул аденина и гуанина и предложены возможные схемы фрагментации данных молекул под действием электронного удара.

Полученные спектры люминесценции молекул аденина и гуанина под действием электронного пучка с энергией 20, 40, 60, 80 и 100 эВ методом паронаповненной ячейки и спектры люминесценции паров соответствующих молекул в условиях тлеющего разряда в области длин волн 200-500 нм. В спектрах отчетливо проявляются более 20 молекулярных полос и линий и приведена их идентификация. Спектры люминесценции молекул свидетельствуют об их интенсивной фрагментации, а именно разрушение молекулярных структур за счет процессов диссоциативного возбуждения, диссоциативного возбуждения с ионизацией, возбуждение электронных уровней исходной молекулы и молекулярного иона.

Измеренные функции возбуждения наиболее интенсивных полос излучения в спектрах гуанина ($\lambda = 289,2; 326,5; 337,0; 415,5 \text{ нм}$) и аденина ($\lambda = 337,0; 357,4; 486,1; 415,0 \text{ нм}$) инициированных электронами в интервале энергий от порога до 100 эВ.

Ключевые слова: электрон, молекула, положительный ион, возбуждение, ионизация, фрагментация, нуклеиновая кислота, ДНК, аденин, гуанин.

ABSTRACT

Svyda Yu.Yu. Excitation and ionization processes of adenine and guanine molecules by electron impact – Manuscript.

Dissertation is submitted to acquire the scientific degree of Candidate of Physical and Mathematical Sciences (Doctor of Philosophy), specialty 01.04.04 «Physical Electronics». – Uzhhorod National University, Uzhhorod, 2020.

The work has been devoted to the complex study of excitation and ionization processes of nitrogenous bases of nucleic acids, such as adenine and guanine molecules by electron impact, to obtain new data on the emission spectra of these molecules in the UV and visible region, on the excitation functions of molecular bands and to determinate the absolute and partial ionization cross section of adenine and guanine molecules by electrons.

The adenine and guanine mass spectra are measured. Common features of the presented mass spectra include: the presence of the most intense lines that correspond to singly charged molecular ions of adenine and guanine, the presence of a considerable number of lines of different intensities that correspond to newly formed ionic fragments, the absence of lines of doubly charged molecular ions and the absence of ions of dimeric and trimeric molecular compounds.

The absolute values of ionization cross sections and their energy dependences (ionization function) for adenine and guanine molecules in the interval of energies of bombarding electrons from the threshold to 200 eV are determined. The maximal value of the ionization cross section of adenine is attained at an energy of 90 eV and is equal to $(2,8 \pm 0,6) \times 10^{-15} \text{ cm}^2$. The maximal value of the total ionization cross section for guanine is equal to $(3,2 \pm 0,7) \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ and can be observed at an energy of 88 eV. The energy threshold measured in this study is equal to $(8,8 \pm 0,2) \text{ eV}$ for adenine and $(8,3 \pm 0,2) \text{ eV}$ for guanine.

The absolute values of partial ionization cross sections of adenine and guanine molecules are determined and propose the most probable schemes of fragmentation of these molecules under the action of the electron impact.

The luminescence spectra of adenine and guanine molecules by electron impact with energy 20, 40, 60, 80, 100 eV using vapor-filled cell and luminescence spectra of vapors of these molecules in the wavelength range of 200–500 nm. Spectra contain more than 20 spectral bands and lines and propose their identification. The luminescence spectra of molecules indicate of intensive fragmentation with breaking molecular structure by processes of dissociative excitation of molecules, dissociative excitation with ionization, and excitation of electronic states of the initial molecule and molecular ion.

The optical excitation functions of the most intensive bands in emission spectra of guanine ($\lambda = 289,2; 326,5; 337,0; 415,5 \text{ nm}$) and adenine ($\lambda = 337,0; 357,4; 415,0; 486,1 \text{ nm}$) in the interval of energies of bombarding electrons from the threshold to 100 eV are determined.

Keywords: electron, molecule, positive ion, excitation, ionization, fragmentation, nucleic acid, DNA, adenine, guanine.