

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

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**Свида Юрій Юрійович**

УДК 537.563.2, 544.173, 544.174, 539.19

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**ПРОЦЕСИ ЗБУДЖЕННЯ ТА ІОНІЗАЦІЇ МОЛЕКУЛ АДЕНІНУ ТА**  
**ГУАНІНУ ЕЛЕКТРОННИМ УДАРМ**

01.04.04 – фізична електроніка

10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук  
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело  
\_\_\_\_\_ Ю. Ю. Свида

Науковий керівник: Шафраньош Іван Іванович, доктор фізико-математичних  
наук, професор

Ужгород – 2020

## АНОТАЦІЯ

*Свида Ю.Ю.* Процеси збудження та іонізації молекул аденіну та гуаніну електронним ударом – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) 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.

Для виконання досліджень використовувалися 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.

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.

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. Виміряний 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. 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.

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. Для молекул гуаніну вказані дослідження проведені вперше. 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.

Виміряні 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.

Напівемпіричним методом ZINDO/S, який входить до пакету програм Gaussian 09W та HyperChem 8.0.8, розраховані енергетичні рівні молекул гуаніну та аденіну.

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

## ABSTRACT

*Svyda Yu.Yu.* Excitation and ionization processes of adenine and guanine molecules by electron impact – Qualifying scientific work should be treated as a 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 dissertation research has been carried out by using mass-spectroscopy method for investigated mass-spectrum and determinate partial cross-section of ionization. Method of crossed electron-molecule beams for determinate absolute value cross-sections of positive ionization and optical method with the gas-filled cell and cuvette for measured processes excitation and optical excitation functions of the most intensive bands in emission spectra of adenine and guanine molecules.

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 (line  $m/z = 135$  for adenine and  $m/z = 151$  for 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 ionization functions of the indicated molecules after the near-threshold growth are quite gently sloping with ill-defined features and broad peaks in the range from 85 to 95 eV. 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  $(8,8 \pm 0,2)$  eV for adenine and  $(8,3 \pm 0,2)$  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, for what we performed quantum-chemical calculations of structural parameters of molecules and these ions using the AM1 and DFT semiempirical methods, which is contained in HyperChem 8.0.8 software package.

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 contains 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.

The excitation energy of adenine and guanine molecules are calculate using the ZINDO/S semiempirical method, which is contained in Gaussian 09W and HyperChem 8.0.8 software packages.

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

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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. – V. 140. – 2014. – P. 175101 (15pp); 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. Барішніков, 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. Суховия, М.И. Шафраньош, Б.Ф. Минаев, Г.В. Барышников, В.А. Минаева. Абсолютные эффективные сечения ионизации молекул аденина и гуанина электронным ударом // Журнал технической физики. – Т. 85, В. 10. – 2015. – 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. – Вип. 42. – 2019. – С. 68-74.
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. – 18-22 травня 2015 року, Ужгород. – 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». – 27 September - 4 October 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 // 27<sup>th</sup> Symposium on Plasma Physics and Technology. – 20-23 June 2016, Prague, Czech Republic. – P. 55.
  11. M. Safranyosh, Yu.Yu. Svida, M.I. Sukhoviya, I.I. Shafranyosh. Luminescence spectra of guanine molecules under the electron impact // 33<sup>rd</sup> 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 // 72<sup>nd</sup> 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. – 23-26 травня 2017 року, Ужгород. – С. 147-148.
  15. Shafranyosh I.I., Svida Yu.Yu., Shafranyosh M.I., Margitich M.O., Sukhoviya M.I., Petruljak V.I. The luminescence of guanine molecules under the electron beam // 5<sup>th</sup> 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». – 25–26 September 2018, Cherkasy, Ukraine. – P. 115-118.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	12
РОЗДІЛ 1. ПРОЦЕСИ ЗБУДЖЕННЯ ТА ІОНІЗАЦІЇ МОЛЕКУЛ.....	17
1.1. Загальні поняття та їх фізичний зміст.....	17
1.1.1. Збудження молекул електронним ударом.....	17
1.1.2. Іонізація молекул електронним ударом.....	21
1.1.3. Ефективні перерізи збудження та іонізації.....	22
1.2. Огляд літературних даних із збудження та іонізації молекул азотистих основ нуклеїнових кислот.....	29
1.2.1. Збудження азотистих основ нуклеїнових кислот.....	30
1.2.2. Іонізація азотистих основ нуклеїнових кислот.....	39
1.3. Висновки до розділу 1.....	53
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ УСТАНОВКИ ТА МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	54
2.1. Джерела електронних пучків.....	54
2.2. Джерела молекул у газовій фазі.....	57
2.3. Експериментальні установки для дослідження процесів збудження в УФ та видимій областях спектру.....	62
2.3.1. Паронаповнена комірка з електронним пучком.....	62
2.3.2. Паронаповнена кювета з тліючим розрядом.....	65
2.4. Експериментальна установка для визначення повних перерізів утворення позитивних іонів.....	67
2.5. Мас-спектрометрична установка.....	70
2.6. Камера зіткнень та система її вакуумного помпування.....	72
2.7. Характеристика досліджуваних об'єктів.....	75
2.8. Контрольні виміри та похибки експерименту.....	78
2.9. Висновки до розділу 2.....	82
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ІОНІЗАЦІЇ МОЛЕКУЛ АДЕНІНУ ТА ГУАНІНУ ЕЛЕКТРОННИМ УДАРНОМ.....	83
3.1. Особливості процесів іонізації молекул електронним ударом.....	83

3.2. Мас-спектрометричні дослідження молекул аденіну та гуаніну в газовій фазі електронним ударом.....	85
3.3. Повні перерізи утворення позитивних іонів аденіну та гуаніну.....	87
3.4. Парціальні перерізи утворення позитивних іонів аденіну та гуаніну та шляхи їх утворення.....	91
3.5. Визначення концентрації молекулярного пучка.....	101
3.6. Висновки до розділу 3.....	103
РОЗДІЛ 4. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ МОЛЕКУЛ АДЕНІНУ ТА ГУАНІНУ ЕЛЕКТРОННИМ УДАРОМ.....	105
4.1. Особливості процесів збудження молекул електронним ударом.....	105
4.2. Спектри люмінесценції молекул гуаніну та їх ідентифікація.....	106
4.3. Спектри люмінесценції молекул аденіну та їх ідентифікація.....	114
4.4. Висновки до розділу 4.....	120
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	121
ЛІТЕРАТУРА.....	123

## ВСТУП

**Актуальність теми.** 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 та 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. Що стосується досліджень процесів збудження та іонізації вказаних молекул в умовах парних зіткнень, в газовій фазі, то як показує аналіз літератури, їх зовсім небагато. Зокрема, збудження електронами молекул цитозину вивчалось в роботах [1, 2], аденіну [3, 4], тиміну в роботі [5], а урацилу в [6]. Для молекули гуаніну інформація про такі дослідження взагалі відсутня. В літературі є ряд робіт по дослідженню процесів іонізації вказаних молекул електронним ударом, однак в них наявні суперечливі дані по абсолютних значеннях перерізів іонізації – вони можуть помітно відрізнятися. З іншої сторони, механізми фрагментації молекул під дією електронного удару, залишають багато питань

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Представлені дослідження виконані у відділі електронних процесів Проблемної

науково-дослідній лабораторії фізичної електроніки УжНУ і входить до двох науково-дослідних 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.).

Виходячи із вище сказаного, **метою даної роботи** було комплексне дослідження процесів збудження та іонізації молекул аденіну та гуаніну під дією електронів для отримання нових даних про спектри емісій даних молекул в УФ та видимій області спектру і функцій збудження найбільш інтенсивних молекулярних смуг, які спостерігаються в даних спектрах, абсолютних величин ефективних перерізів повної та дисоціативної іонізації біологічно важливих молекул аденіну та гуаніну електронами. Встановлення механізмів перебігу вказаних процесів.

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

1. Створити експериментальну установку з пучками електронів та молекул основ НК, що перетинаються, для визначення повних перерізів іонізації молекул аденіну та гуаніну.
2. Створити джерело молекулярного пучка та розробити методику визначення концентрації молекул у пучку.
3. Створити експериментальні установки з паронаповненою коміркою та паронаповненою кюветою для дослідження процесів люмінесценції молекул аденіну та гуаніну в УФ та видимій області спектру.
4. Встановити механізми перебігу іонізаційних процесів та їх модельний опис в прикладних умовах.

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

**Предметом дослідження** були оптичні спектри випромінювання молекул аденіну та гуаніну, мас-спектри молекул аденіну та гуаніну, абсолютні значення повної та дисоціативної іонізації та відносні функції збудження найбільш інтенсивних молекулярних смуг, енергетичні залежності вказаних процесів від порогу до 200 еВ.

**Методи дослідження:** мас-спектрометричний 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 отриманих результатів**

В результаті виконаних досліджень, було зроблено наступне:

1. Вперше визначені абсолютні величини та енергетичні залежності повних перерізів утворення позитивних іонів під дією електронів для молекул аденіну та гуаніну.
2. Виміряні мас-спектри молекул аденіну та гуаніну та вперше запропоновані схеми їх фрагментації.
3. Вперше визначені абсолютні величини перерізів утворення іонних фрагментів під дією електронів для молекул аденіну та гуаніну.
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. Виміряні функції збудження найбільш інтенсивних смуг в спектрах аденіну та гуаніну ініційованих електронами в інтервалі енергій електронів від порогу до 100 еВ. Для молекул гуаніну функції збудження отримані вперше.

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

внутрішньому  $\beta$ -опромінюванню і створення нових методів щодо захисту від наслідків негативного впливу малих доз радіації.

**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: джерел пучків електронів, джерел молекулярних пучків та паронаповненої кювети;
- автором, за участі співробітників науково-дослідницької групи, були підготовлені та проведені дослідження процесів збудження та іонізації молекул, що зумовлено складною процедурою підготовки та проведення експериментальних досліджень та правилами техніки безпеки у наукових лабораторіях;
- автором оброблено результати досліджень та теоретично розраховано довжини зв'язків та енергетичних рівнів досліджуваних молекул.

**Апробація результатів роботи.** Результати, що увійшли у дану дисертаційну роботу були представлені на наступних наукових конференціях:

1. 22-га міжнародна школа-семінар ім. Галини Пучківської «Спектроскопія молекул та кристалів» (Чинадієво, Україна, 2015 рік).
2. Конференція молодих учених та аспірантів ІЕФ-2015 та ІЕФ-2017 (Ужгород, Україна, 2015, 2017 рік).
3. 27-й симпозіум по фізиці та технології плазми (Прага, Чеська республіка, 2016).
4. 33-й симпозіум по молекулярній спектроскопії (Сегед, Угорщина 2016).
5. 30-та міжнародна конференція по фотонним, електронним та атомним зіткненням (Квінсленд, Австралія, 2017).
6. 72-ий міжнародний симпозіум по молекулярній спектроскопії (Шампейн-Урбана, США, 2017).

7. 5-а міжнародна конференція «Нанобіофізика: фундаментальні та прикладні аспекти» (Харків, Україна, 2017)
8. Міжнародна наукова конференція «Молекулярна інженерія та обчислювальне моделювання для нано- та біотехнології: від нанoeлектроніки до біополімерів» (Черкаси, Україна, 2018).

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

**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.



## РОЗДІЛ 1. ПРОЦЕСИ ЗБУДЖЕННЯ ТА ІОНІЗАЦІЇ МОЛЕКУЛ

### 1.1. Загальні поняття та їх фізичний зміст

Процеси збудження та іонізації молекул відбуваються в результаті їх непружних взаємодій з бомбардуючими частинками (електронами, іонами, квантами електромагнітної енергії). Наслідком таких процесів є утворення збуджених молекул або їх фрагментів, позитивно чи негативно заряджених іонів в результаті відповідних електронних переходів у молекулі. У випадку, коли при зіткненнях не відбувається передачі енергії бомбардуючої частинки молекулі, для збудження хоча б якогось рівня, то спостерігається явище пружного розсіювання налітаючої частинки на молекулі. Молекула при цьому змінює свою кінетичну енергію як цілісний об'єкт.

У подальшому, нас будуть, переважно, цікавити процеси збудження та іонізації молекул, які мають місце при їх парній взаємодії з електронами (електронний удар).

#### 1.1.1. Збудження молекул електронним ударом

Процеси збудження молекул відбуваються в результаті електронних переходів із основного стану нейтральної молекули (початковий стан) в збуджений енергетичний або коливний стан даної молекули (кінцевий стан). Якщо збуджуються коливні рівні збуджених електронних станів, то говорять про електронно-коливні переходи. Відносно ефективно в молекулах можуть збуджуватися коливні рівні молекули в основному стані.

Схематично процеси збудження молекули  $M$  при взаємодії з електронами  $e$  можна представити наступними реакціями:

збудження молекули:



дисоціативне збудження молекули:



де  $M$  – молекула в основному стані,  $M^*$  – молекула в збудженому стані,  $M_1^*$  і  $M_2$  – фрагменти молекул у збудженому і основному станах,  $e$  – електрон.

Перехід молекули із збудженого електронного стану на нижчі збуджені або в основний стан означає зменшення внутрішньої енергії, яка може бути витрачена на випромінювання кванта електромагнітної енергії (явище люмінесценції) або на збільшення енергії коливного руху ядер (перехід на більш високі коливні енергетичні рівні) або на збільшення кінетичної енергії молекули, тобто на збільшення температури середовища.

Важливо виділити явище люмінесценції від інших шляхів випромінювання світла молекулами. За гранично стислим і точним визначенням С.І. Вавілова, люмінесценцією тіла в даній спектральній області називають надлишкове світлове випромінювання над температурним за умови, що це надлишкове випромінювання має кінцеву тривалість, що перевищує період світлових коливань. В збудженому стані молекулярна квантова система може знаходитися тільки певний час. Далі, система може здійснити спонтанний перехід тим чи іншим способом. Якщо квантовий перехід здійснюється за час  $t < 10^{-6}$  с, то явище називають флуоресценцією. Якщо випромінювання триває за час  $t > 10^{-4}$  с, то говорять про фосфоресценцію.

За схемою енергетичних станів (рівнів) молекули, показаною на рис. 1.1, основний стан молекули з парним числом електронів являється синглетним і позначається  $S_0$ . В цьому стані енергія молекули мінімальна, всі валентні електрони спарені, а їх спіни антипаралельні. З основного стану  $S_0$  молекула може перейти на більш високий енергетичний рівень  $S_1$ ,  $S_2$  і т.д., поглинувши відповідну енергію.

У органічних молекулах збуджений синглетний стан відносно стійкий. Електрон може перебувати на орбіталі, яка є геометричним образом, що відповідає об'єму простору навколо ядра, у збудженому стані до  $10^{-9} - 10^{-8}$  с.

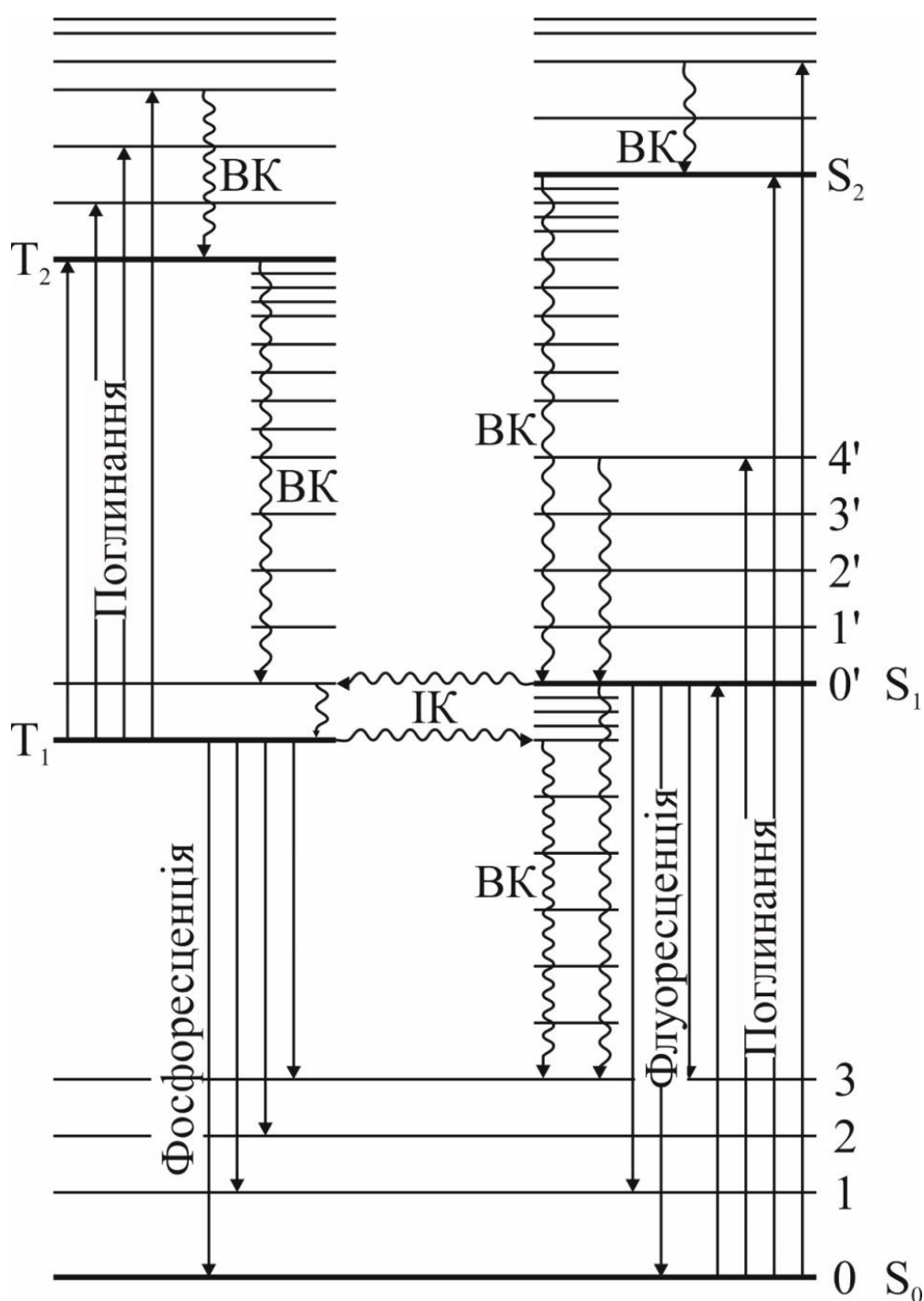


Рис. 1.1. Електронні переходи в біомолекулах:  $S_0$  – основний (незбуджений) стан;  $S_1$ ,  $S_2$  і  $T_1$ ,  $T_2$  – збуджені синглетні і триплетні стани, відповідно; жирні горизонтальні лінії – електронні рівні енергії, тонкі (0, 1, 2 ... або 0', 1', 2' ...) – коливні рівні; прямі стрілки – поглинальні і випромінювальні переходи, хвилясті – безвипромінювальні переходи; ВК – внутрішня конверсія (переходи електрона без зміни спіна); ІК – інтеркомбінаційна конверсія (переходи електрона зі зміною спіна) [7].

При відсутності передачі енергії іншим молекулам і на фотохімічні реакції, повернення збудженої молекули в основний стан може відбуватися трьома шляхами:

1. Молекула переходить з нульового коливного рівня збудженого електронного стану  $S_1$  на один з коливних рівнів основного стану  $S_0$ , переходячи на яких дозволені принципом Франка-Кондона. При цьому випромінюється квант електромагнітної енергії. Даний перехід відповідає флуоресценції.

2. Енергія збудженого стану поступово витрачається на збільшення кінетичної енергії сусідніх молекул або на збудження їх коливних рівнів основного стану (удари другого роду). Квант світла при такому електронному переході зі збудженого рівня на основний не випромінюється (перехід ВК з рівня  $S_1$  на рівень  $S_0$ ). Такий електронний перехід називають безвипромінювальним.

3. Існує незначна ймовірність того, що при збудженні молекула переходить в триплетний стан, енергія якого трохи нижче енергії синглетного. Оскільки прямий перехід з триплетного стану в основний синглетний в LS наближенні є заборонений, тобто малоімовірний, молекула може перебувати в триплетному стані порівняно тривалий час – від  $10^{-4}$ с до декількох секунд. При переході із збудженого стану  $T_1$  у основний стан  $S_0$  відбувається висвічування кванта фосфоресценції [7]. Такі переходи називають інтеркомбінаційними. Вони можуть здійснюватися як з випромінюванням відповідного кванта, так і без випромінювання. Безвипромінювальні переходи між синглетним  $S_1$  і триплетним  $T_1$  рівнем називається інтеркомбінацією конверсією (ІКК).

Крім випромінювання самих молекул, у спектрах люмінесценції можуть спостерігатися свічення атомів або фрагментів молекул, які утворюються при дисоціації даних молекул. Дані продукти дисоціації можуть бути у збудженому стані, перехід яких у основний стан може супроводжуватися випромінюванням квантів світла. Якщо молекула складна, то має місце велика кількість можливих шляхів дисоціації. За типом збудження електронних станів молекули розрізняють наступні види люмінесценції: фотолюмінесценція –

спостерігається при збудженні молекул квантами світлового діапазону; електролюмінесценція – збудження електричним струмом; катодолімінесценція – збудження електронним ударом; радіолімінесценція – збудження іонізуючим випромінюванням; хемолімінесценція – виникає внаслідок хімічних реакцій; механолімінесценція – спостерігається при механічному впливі на речовину; термолімінесценція – свічення проявляється тільки після нагріву матеріалу, який попередньо переводять в збуджений стан.

### 1.1.2. Іонізація молекул електронним ударом

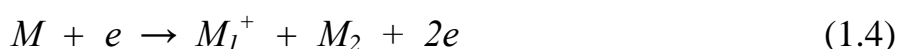
Іонізація молекул – це утворення позитивно або негативно заряджених іонів із нейтральних молекул у процесі взаємодії з елементарними частинками або полями. В дисертаційній роботі розглядаються процеси утворення позитивних іонів молекул при їх взаємодії з електронами (електронний удар). Такий процес відбувається шляхом відриву одного або декількох електронів з утворенням молекулярних іонів та заряджених фрагментів молекули. Коли молекула втрачає один, два, три і більше електронів, то такі процеси прийнято називати однократною, двократною, трикратною і т.д. іонізаціями. Зазначимо, що енергія електронів, які втрачає молекула за величиною становлять декілька електрон-вольт.

У загальному випадку процеси утворення позитивно заряджених молекулярних іонів мають наступний вигляд:

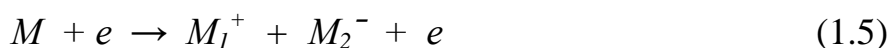
утворення n-зарядженого позитивного іону молекули:



дисоціація з утворенням позитивних іонів:



біполярна іонізація:



де  $M$  – молекула,  $M^{n+}$  – молекулярний іон із зарядом  $(n+)$ ,  $M_1^+$ ,  $M_2^-$  і  $M_2$  – заряджені і нейтральний фрагменти молекули, утворені в результаті дисоціації,  $e$  – електрон. Процес (1.4) часто називають дисоціативною іонізацією.

### 1.1.3. Ефективні перерізи збудження та іонізації

Реакції (1.1) – (1.5), які відображають процеси збудження та іонізації у кожному окремому випадку, проходять з певною ймовірністю. Загальновизнаною кількісною мірою такої ймовірності є ефективний переріз даного процесу [8]. Розглянемо поняття ефективного перерізу детальніше.

Нехай потік моноенергетичних електронів, які рухаються паралельними траєкторіями вздовж осі  $x$ , проходить через молекулярне середовище. При цьому, деяка частина електронів зазнає пружного зіткнення з молекулами, внаслідок чого буде розсіяна. При даному типі зіткнення число частинок, які взаємодіють та внутрішня структура квантової системи не змінюється, а змінюється лише кінетична енергія взаємодіючих частинок та кінетика їх руху. Врахуємо лише непружні зіткнення, в результаті яких мали місце реакції (1.1) – (1.5). При непружних зіткненнях частинок сума їх кінетичних енергій змінюється за рахунок зміни їх внутрішньої енергії. В свою чергу, непружні зіткнення поділяються на дві групи: зіткнення першого та другого родів. До зіткнень першого роду відносяться такі, в результаті яких сума кінетичних енергій частинок після зіткнень стає меншою за суму кінетичних енергій до зіткнення. Зіткнення другого роду навпаки, характеризуються збільшенням суми кінетичних енергій частинок після їх взаємодії. Внаслідок таких зіткнень густина потоку електронів при проходженні відстані від  $x$  до  $x + dx$  зменшиться на величину  $dI$ , яка буде рівна:

$$dI = - I_x n \sigma_i dx, \quad (1.6)$$

де  $dI$  – зміна густини потоку електронів на відстані від  $x$  до  $x + dx$ ;  $I_x$  – густина потоку електронів у точці  $x$ ;  $n$  – кількість молекул в одиниці об'єму

(концентрація молекул),  $i$  – індекс, що вказує на певний тип реакції (1.1) – (1.5).

Для густини електронного потоку після його проходження шляху  $l$  у молекулярному середовищі отримаємо:

$$I = I_0 \exp(-n \sigma_i l), \quad (1.7)$$

де  $I_0$  – густина потоку електронів на вході в молекулярне середовище.

Таким чином, загальне зменшення густини потоку електронів за рахунок зіткнень  $\Delta I$  визначиться виразом:

$$\Delta I = I_0 (1 - \exp(-n \sigma_i l)). \quad (1.8)$$

Очевидно, що величина  $\Delta I$  рівна потоку розсіяних електронів на шляху  $l$  в межах тілесного кута  $4\pi$  стерадіан. Поряд з цим,  $\Delta I$  також рівна і загальному числу утворених продуктів конкретної реакції.

При достатньо малих значеннях  $n$  (умова «тонкої мішені», коли довжина вільного пробігу електронів у молекулярному середовищі набагато більша від  $l$ ), вираз (1.8) можна представити у більш простому і зручному вигляді:

$$\Delta I = I_0 n \sigma_i l. \quad (1.9)$$

Фізичний зміст «тонкої мішені» полягає в тому, що молекулярна мішень і бомбардуюча частинка (електрон) з помітною ймовірністю будуть взаємодіяти лише один раз. З цієї причини, умову «тонкої мішені» часто називають умовою однократності зіткнень. Зауважимо, що умова «тонкої мішені» завжди виконується для такого молекулярного середовища, яким є молекулярний пучок.

Величина  $\sigma_i$  у виразах (1.6) – (1.9) має розмірність площі і називається **ефективним перерізом** збудження молекули у випадку реакції (1.1), дисоціативного збудження у випадку реакції (1.2) та **ефективним перерізом** утворення позитивного  $n$ -зарядного молекулярного іону у випадку реакції (1.3); дисоціативної іонізації для реакцій (1.4) та (1.5). Фізична термінологія дозволяє при частому використанні у межах одного документу термін «ефективний переріз» замінити терміном «переріз».

Переріз утворення продукту реакції залежить від енергії бомбардуєчих електронів. Енергетичну залежність перерізу збудження називають **функцією збудження**, а енергетичну залежність перерізу іонізації – **функцією іонізації**.

**Збудження.** Кінцевий енергетичний стан збудженої молекули чи її фрагмента може розпадатися радіаційним шляхом на нижчий рівень з випромінюванням фотонів певних довжин хвиль. Реєструючи це випромінювання можна визначити відповідний переріз збудження такого спектрального переходу. Метод, який використовує такий підхід, називають оптичним методом визначення перерізів збудження [9]. При застосуванні оптичного методу вивчення процесів збудження молекул або її фрагментів, вимірюють інтенсивність спектральної смуги  $I_\lambda$ :

$$I_\lambda = I_e n \sigma_\lambda l c h / \lambda, \quad (1.10)$$

де  $I_\lambda$  – інтенсивність випромінювання молекулярної смуги,  $I_e$  – густина потоку електронів на вході в молекулярне середовище,  $n$  – концентрація молекул,  $l$  – шлях електронів пройдений в молекулярному середовищі,  $\sigma_\lambda$  – переріз збудження спектральної смуги з довжиною хвилі ( $\lambda$ ),  $c$  і  $h$  – відповідно, швидкість світла і стала Планка.

Для визначення абсолютної величини перерізу збудження –  $\sigma_\lambda$ , необхідно виміряти абсолютну величину інтенсивності випромінювання  $I_\lambda$ . Останнє знаходиться шляхом порівняння інтенсивності випромінювання в області зіткнень з випромінюванням еталонного джерела, в якості якого використовується банд-лампа, розподіл випромінювання якої добре відомий і є близький до випромінювання абсолютно чорного тіла. При цьому область зіткнень і еталонне джерело по чергові поміщають на одне і те саме місце на оптичній осі спектрального приладу на подвійній фокусній віддалі колімаційної лінзи (випадок збільшення 1:1). В експерименті вимірюють  $r_\lambda$  – відношення сигналів фотоелектричного приймача від області зіткнень і від еталонного джерела на даній довжині хвилі. Величину перерізу  $\sigma_\lambda$  знаходять із виразу [10]

$$\sigma_\lambda = \frac{k_1 \pi c b e \varepsilon(\lambda, T) r_\lambda \Delta l}{\lambda^4 n i \left( e^{\frac{hc}{kT\lambda}} - 1 \right)}, \quad (1.11)$$



де  $k_l$  – коефіцієнт втрати сигналу на поворотному дзеркалі,  $\sim 0,9$ ,  $c$  – швидкість світла,  $b$  – ширина смуги банд-лампи, орієнтованої перпендикулярно вхідній щілині,  $\varepsilon(\lambda, T)$  – поправка на випромінюючу здатність вольфраму,  $\Delta l$  – ширина вхідної і вихідної щілин монохроматора,  $n$  – концентрація мішеней,  $i$  – струм електронного пучка.

Основна особливість процедури визначення оптичним методом перерізів збудження молекулярних смуг від атомарних ліній обумовлена тим, що в більшості випадків, особливо у випадку зв'язано-незв'язаних переходів, молекулярні смуги мають велику ширину, а тому спектральний прилад в кожний конкретний момент запису спектру випромінювання «бачить» тільки невелику частину емісії, шириною  $\Delta\lambda$ , величина якої задається дисперсією приладу і шириною щілин. Це означає, що при порівнянні інтенсивностей фотоелектричних сигналів від області зіткнень і банд-лампи за формулою (1.11) можна визначити переріз збудження  $\sigma_\lambda$  тільки невеликого проміжку емісії шириною  $\Delta\lambda$ .

Для визначення перерізу збудження  $\sigma_\pi$  всієї смуги треба на діаграмній стрічці виміряти площу  $S_0 = I_0 \Delta\lambda$ , що відповідає перерізу  $\sigma_0$  і площу  $S_\pi$  всієї смуги, але із врахуванням кривої чутливості установки  $k(\lambda)$ , рис.1.2:

$$S_\pi = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} k(\lambda) I(\lambda) d\lambda \quad (1.12)$$

далі із пропорційності перерізів збудження і відповідних їм площ визнається  $\sigma_\pi$ :

$$\sigma_\pi = \sigma_0 \frac{S_\pi}{S_0}. \quad (1.13)$$

Оскільки аналітичні вирази для  $k(\lambda)$  та  $I(\lambda)$  не відомі, широкую молекулярну емісію на діаграмній стрічці треба розбити на ряд ділянок шириною  $\Delta\lambda$ , на яких знаходять середні значення величини  $k(\lambda)$  і  $I(\lambda)$ . На кожній ділянці треба знайти середні значення  $k(\lambda_i)$  і  $I(\lambda_i)$  і підрахувати  $S_\pi$ , як суму площ всіх ділянок, на які розбита смуга:

$$S_\pi = \sum_{i=1}^n k(\lambda_i) I(\lambda_i) \Delta\lambda_i. \quad (1.14)$$

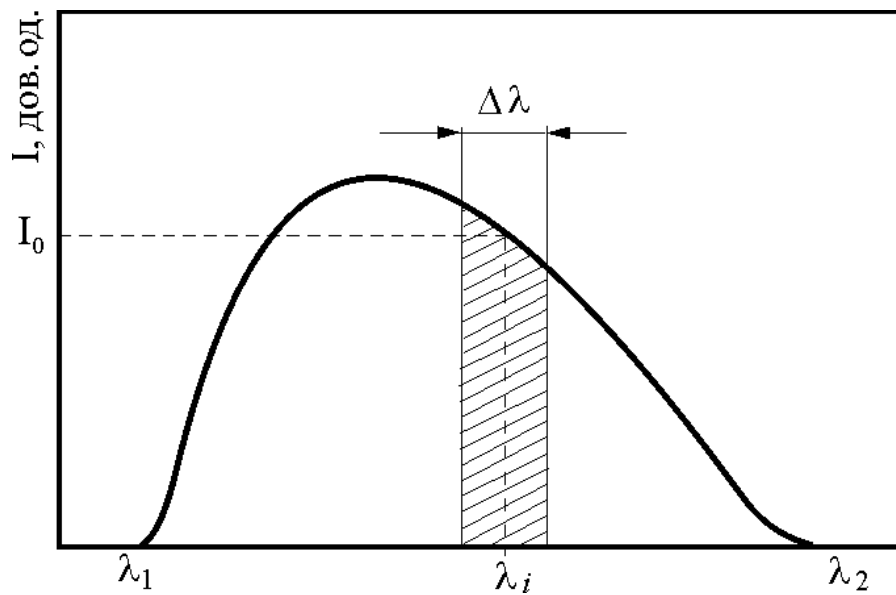


Рис. 1.2. Визначення абсолютних значень перерізів збудження молекулярних емісій

В зв'язку з тим, що система реєстрації працює, як правило, в режимі підрахунку окремих фотоелектричних імпульсів, чутливість установки при кожній довжині хвилі  $k(\lambda)$  можна визначити як відношення кількості фотоелектричних імпульсів в секунду  $I_\phi$  (експериментальний результат), що поступають з фотоелектронного помножувача (ФЕП) до кількості фотонів в секунду  $I_l$ , які випромінюються областю зіткнень в тілесний кут  $\Delta\Omega$ , що задається вхідною апертурою спектрального приладу:

$$k(\lambda) = \frac{I_\phi}{I_l}, \quad \text{де} \quad I_l = \frac{\Delta\Omega n \sigma_\lambda i \Delta l}{4 \pi e}.$$

Звідки

$$k(\lambda) = \frac{4 \pi e I_\phi}{\Delta\Omega n i \sigma_\lambda \Delta l} \quad (1.15)$$

Криву чутливості  $k(\lambda)$  можна побудувати і за відомими з літератури перерізами збудження емісій відповідного об'єкта, які отримані іншими авторами. В цьому випадку за виміряними у власних експериментах величинами  $\Delta\Omega$ ,  $i$ ,  $n$ ,  $\Delta l$ ,  $I_\phi$ , а також взятими з літератури даними по перерізах збудження емісій, будують ряд точок кривої чутливості, а потім за значеннями  $k(\lambda_i)$ , взятими з кривої, знаходять  $\sigma_\lambda$  досліджуваної емісії:

$$\sigma_{\lambda} = \frac{4 \pi e I_{\Phi}}{\Delta \Omega n i k(\lambda) \Delta l}. \quad (1.16)$$

Таким чином, визначення  $\sigma_{\lambda}$  є непростим завданням. В багатьох випадках обмежуються знаходженням відносних величин перерізів збудження.

**Іонізація.** Для визначення ефективного перерізу іонізації використовується формула:

$$i^{+} = i_e n \sigma_i l, \quad (1.17)$$

де  $i^{+}$  – сила струму утворених позитивних іонів,  $i_e$  – сила струму потоку електронів,  $n$  – концентрація мішеней,  $l$  – шлях електронів пройдений в молекулярному середовищі,  $\sigma_i$  – ефективний переріз іонізації.

Дана формула отримується, якщо помножити праву і ліву частину виразу (1.9) на елементарний заряд і здійснити перехід від густини до сили електричного струму.

Експериментально вимірювана величина  $i^{+}$  (див. (1.17)) є, за суттю, інтегральною, позаяк вона складається зі струмів іонів, утворених у різних реакціях (1.3 – 1.5). З цієї причини величина  $\sigma_i$  у виразі (1.17) має назву повного перерізу утворення іонів. Для визначення ефективних перерізів утворення іонів певного зарядового знаку необхідним є розділення їх за масами та зарядами, тобто використання мас-спектрометричного аналізу. Останнім, як правило, визначають лише відносні величини перерізів іонізації які, у свою чергу, за певною процедурою нормують на повні перерізи іонізації [11].

В цьому випадку величину  $i^{+}$  можна записати як:

$$i^{+} = I i^{1+} + 2 i^{2+} + \dots + n i^{n+}, \quad (1.18)$$

З врахуванням (1.18) повний переріз іонізації  $\sigma_i$  включає в себе перерізи утворення атомарних та молекулярних іонів різної зарядності:

$$I \sigma_i^{+} + 2 \sigma_i^{++} + \dots + n \sigma_i^{n+}, \quad (1.19)$$

а також перерізи утворення заряджених фрагментів молекули:

$$\sigma_i(x_1) + \sigma_i(x_2) + \dots + \sigma_i(x_n). \quad (1.20)$$

Перерізи  $\sigma_i^{n+}$  та  $\sigma_i(x_n)$  називають парціальними перерізами іонізації.

Додаткова, і в той же час, важлива інформація про іонізацію молекул може бути отримана в дослідженнях збуджених станів молекулярних іонів та їх фрагментів. Ці дослідження проводяться, як правило, оптичним методом, яким вимірюють ефективні перерізи утворення відповідних іонів у збуджених станах.

Вирази (1.10) та (1.17) є базовими для експериментів з визначення перерізу збудження та утворення іонів молекул електронами. Однак, практична реалізація вказаних експериментів є дуже складною, що обумовлено низкою проблем, передусім методичного характеру, для яких не існує універсальних розв'язків. До таких проблем відносяться наступні:

1. Визначення концентрації молекул – найбільш складна проблема. Систематична похибка при визначенні концентрації може становити фактор навіть у кілька одиниць. З цієї причини, у багатьох дослідженнях проблему оминають шляхом нормування експериментальних перерізів на розрахункові перерізи, які отримуються теоретичними методами в рамках різних моделей. Виникає своєрідний парадокс, коли експеримент, який повинен бути критерієм адекватності теоретичного методу, стає неперевіреною припущенням цього ж методу.

2. Наступна проблема пов'язана з тим, що для отримання газової фази біомолекул, зокрема основ НК, використовують метод нагріву робочої полікристалічної речовини в умовах високого вакууму. Дія цих фізичних факторів може спричинити тепловий процес дроблення цільної молекулярної структури азотистої основи на складові (процес термофрагментації) в ході експерименту. З цієї причини необхідним є проведення додаткових досліджень з визначення температурного та часового інтервалів, в межах яких структура вихідної молекули буде незмінною.

3. В оптичному методі виникають складнощі з врахуванням спектральної чутливості системи реєстрації та визначення абсолютної величини потужності світлового потоку радіаційного випромінювання.

4. У процедурі отримання виразу (1.10, 1.17) вважається, що електрони пучка рухаються по прямолінійних траєкторіях. Насправді, кулонівські сили об'ємного заряду електронів пучка, особливо при малих швидкостях електронів, спричиняють їх рух по криволінійних траєкторіях. Внаслідок цього, шлях електронів, пройдений в молекулярному середовищі, стає неконтрольованим.

5. При отриманні виразу (1.17) вважається, що всі утворені іони зібрані та зареєстровані. Насправді, це зробити не так просто. Справа в тому, що утворені іони мають кінетичні енергії теплових значень, а тому є дуже чутливими до дії навіть слабких електричних полів, які виникають в області взаємодії електронів з молекулярними мішенями. Джерелами цих полів є контактні різниці потенціалів, статичні заряди, які збираються на металевих поверхнях з діелектричними плівками, «провисання» потенціалів від елементів джерела пучка електронів. Дія цих електричних полів приводить до того, що деяка частина (в окремих випадках, більшість) утворених позитивних іонів буде локалізуватися в областях негативного потенціалу. Внаслідок цього, абсолютна величина перерізу буде занижена, а енергетична залежність перерізу – спотворена.

Таким чином, ступінь надійності результатів експериментальних досліджень значною мірою буде визначатися послідовним та ретельним розв'язком наведених проблемних питань.

## **1.2. Огляд літературних даних із збудження та іонізації молекул азотистих основ нуклеїнових кислот**

Хоч НК і були відкриті ще у XIX ст., інтенсивно вивчати їх почали в 50-х роках XX ст. Саме тоді було експериментально доведено, що саме НК, а не білки, як вважали раніше, є носіями генетичної інформації [12, 13]. Коротко розглянемо і проаналізуємо наявні в літературі результати експериментальних досліджень процесів збудження та іонізації молекул, які є складовими

компонентами НК. В першу чергу, розглянемо результати для молекул, які відносяться до азотистих основ НК: похідні пуринів – аденін і гуанін та похідні піримідинів – тимін, цитозин та урацил.

### **1.2.1. Збудження азотистих основ нуклеїнових кислот**

Перші дослідження процесів збудження складових компонентів НК проводилися за допомогою спектрофлуориметрів, які дозволяли отримати як спектри поглинання, так і спектри люмінесценції.

Для одержання спектрів збудження, вторинний монохроматор налаштовується на довжину хвилі, яка відповідає максимуму флуоресценції, а первинним монохроматором змінюють довжину хвилі збуджуючого випромінювання. Для одержання спектрів люмінесценції, первинний монохроматор налаштовують на довжину хвилі, яка відповідає максимуму збудження, а вторинним – змінюють довжину хвилі для запису спектру [14].

За оптичні властивості пуринів і піримідинів відповідають пуринові і піримідинові кільця (хромофори). Ці сполуки і їх похідні поглинають випромінювання в ультрафіолетовій області спектра. Оскільки дані похідні утворюються шляхом приєднання залишків безпосередньо до кільця, їх поглинання, а отже і їх люмінесценція в значній мірі визначається характером цих залишків. Здатність цих сполук піддаватися протолітичним реакціям, тавтомерним перетворенням, а також різним взаємодіям з утворенням водневих зв'язків і комплексів з переносом заряду, робить властивості флуоресценції сильно залежними від умов експерименту.

Спектри поглинання водних розчинів азотистих основ НК представлені у роботі [15]. Спектри ВУФ-поглинання основ НК були опубліковані вперше в роботі [16]. Пізніше, в роботі [17] спектри поглинання основ НК були виміряні при вакуумній сублімації тонких плівок в спектральній області 110-300 нм. Спектри поглинання корелюють з результатами роботи [18], які отримані шляхом взаємодії аденіну, тиміну і урацилу з електронами 25 кеВ.

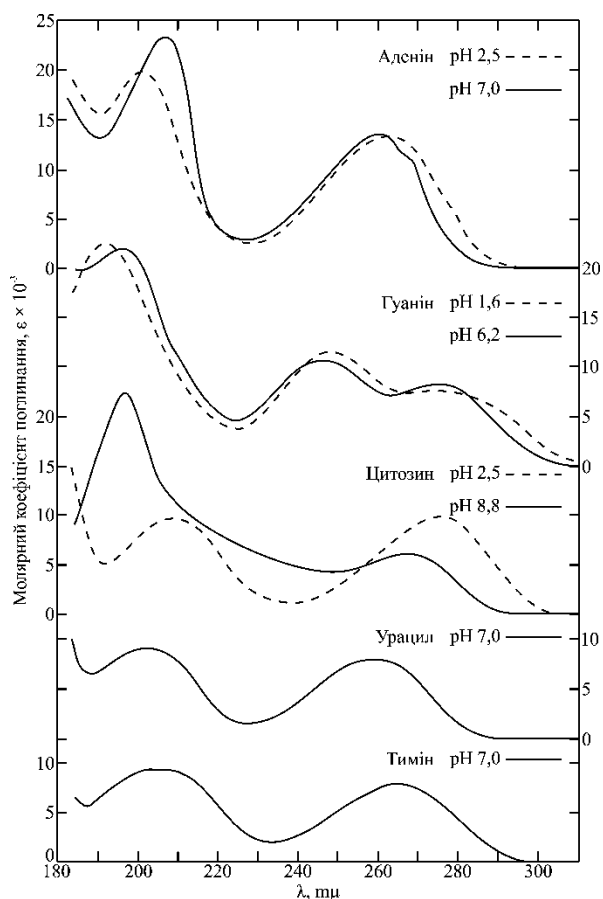


Рис. 1.3. Спектри поглинання водних розчинів азотистих основ НК [15].

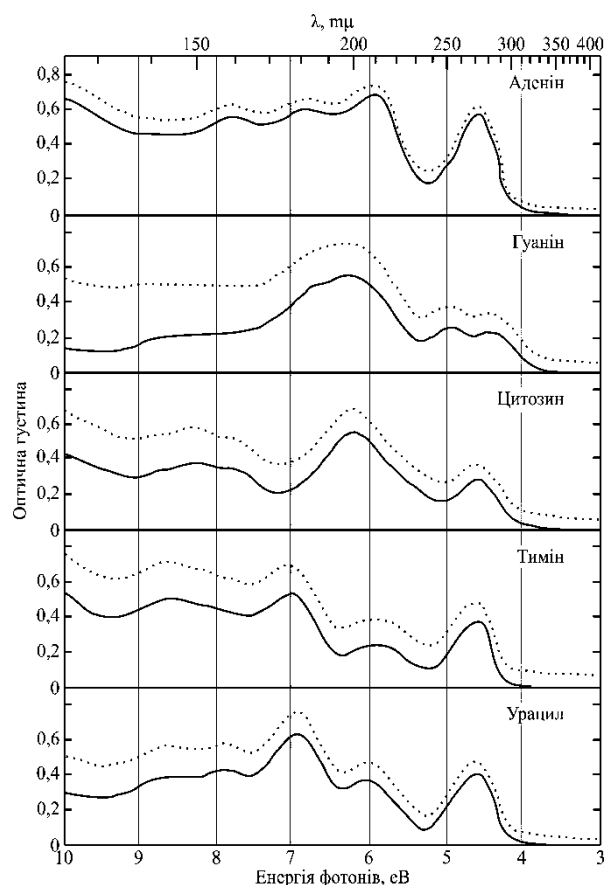


Рис 1.4. Спектри поглинання плівок азотистих основ НК [16].

----- значення отримані від прямого запису; — скореговані значення в залежності від розсіяння світла

Люмінесценція водних розчинів пуринів і піримідинів при кімнатній температурі досліджувалася в роботі [19] і деякими іншими авторами [20, 21]. При порівнянні результатів роботи [19] з результатами авторів [20, 21], спостерігається розбіжність максимумів довжин хвиль у спектрах. Ці розбіжності можуть бути пов'язані з труднощами реєстрації слабкої емісії випромінювання сполук, недостатнього ступеня чистоти препаратів або з недостатньою точністю поправок для спектральної чутливості реєструючих приладів. Проте, аналіз робіт [19-21] дозволяє зробити певні висновки про

особливості люмінесценції пуринових і піримідинових похідних. Аденін і його похідні демонструють помітну флуоресценцію тільки в кислих розчинах і не випромінюють при нейтральному або лужному рН. Згідно [20], максимум флуоресценції аденіну в водному розчині при  $\text{pH} = 1$ , знаходяться при  $\lambda = 380$  нм, а квантовий вихід рівний 0,002. Перехід від кислого до нейтрального середовища супроводжується загальним падінням квантового виходу. На думку авторів роботи, це зумовлене тим, що при переході від кислого до нейтрального середовища молекула аденіну зазнає протолітичної реакції, в результаті якої до залишку  $\text{NH}_2$  приєднується іон гідрогену, з утворенням  $\text{NH}_3^+$ .

У роботі [22], явище люмінесценції досліджувалося при УФ опроміненні розчинів азотистих основ НК, які заморожувалися до температури рідкого азоту. Розчинниками служили пропіленгліколь, або пропіленгліколь з водою (співвідношення 1:1).

Залежність люмінесценції цитозину, аденіну та гуаніну від рівня рН розчину представлено на рис.1.5, 1.6, 1.7.

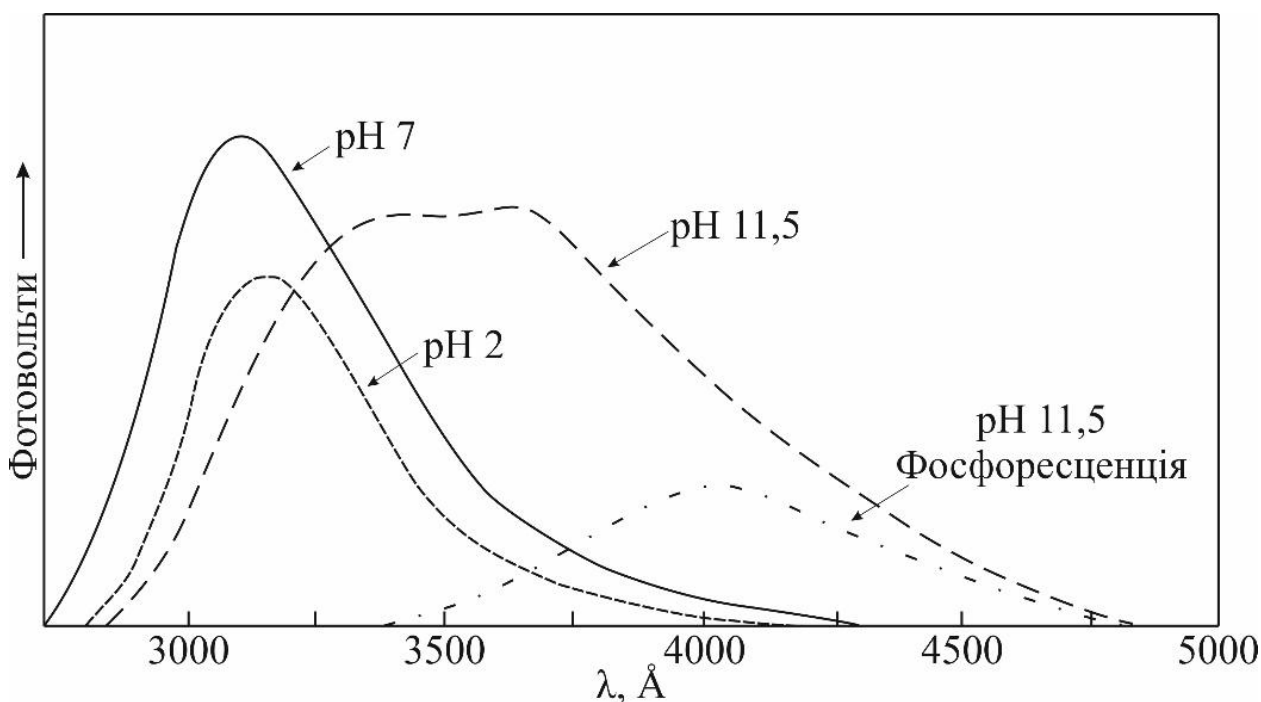


Рис. 1.5. Спектр люмінесценції цитозину в розчині води з пропіленгліколем при температурі 77 К ( $\lambda_{36} = 2700$  Å) [22]



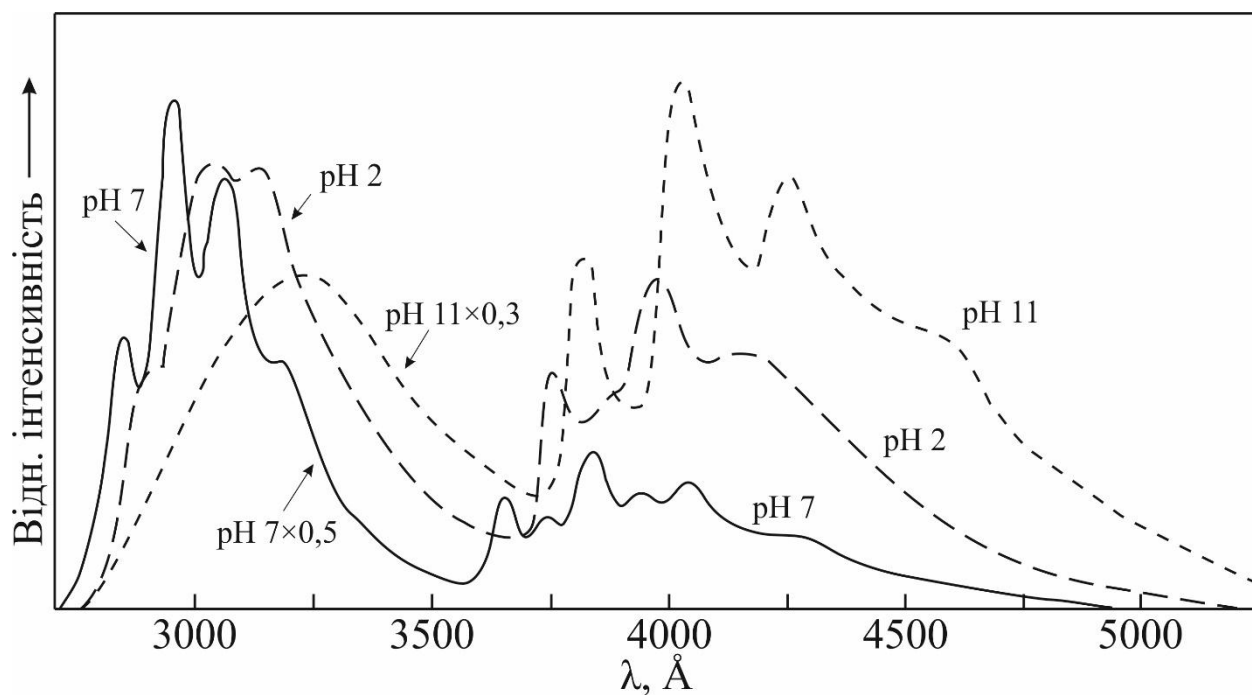


Рис. 1.6. Спектр люмінесценції аденіну в розчині води з пропіленгліколем при температурі 77 К ( $\lambda_{36} = 2700 \text{ Å}$ ) [22]

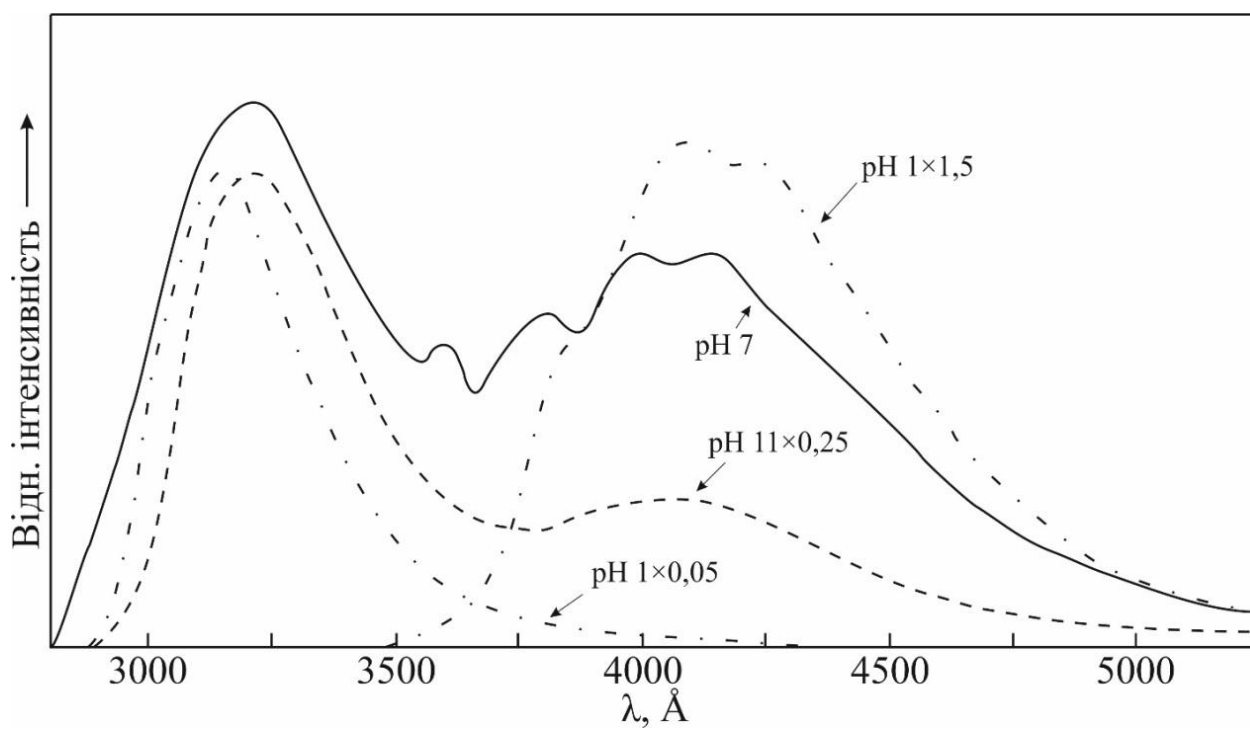


Рис. 1.7. Спектр люмінесценції гуаніну в розчині води з пропіленгліколем при температурі 77 К ( $\lambda_{36} = 2750 \text{ Å}$ ) [22]

Порівнюючи дані роботи [22] з результатами, які отримані при кімнатній температурі [19-21], можна відзначити суттєве збільшення квантового виходу флуоресценції та фосфоресценції, а явище люмінесценції спостерігається навіть при нейтральному рН розчину.

В роботах [23-25] досліджувалося явище люмінесценції НК та їх компонентів в твердому стані при збудженні вакуумним ультрафіолетовим випромінюванням (ВУФ). Максимуми смуг випромінювання, що спостерігаються при збудженні ВУФ, для РНК, ДНК і їх компонентів представлені в таблиці 1.1 [24].

Таблиця 1.1

Максимуми смуг люмінесценції НК при ВУФ опроміненні [24]

Компонент	$\lambda_{36} = 160 \text{ нм}$	
	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{фосф}}$
Урацил	—	450
Цитозин	330	420
Цитидин	320	440
Тимін	320	460
Дезокситимідин	—	500
Аденін	360	450
АМФ	360	445
Гуанін	380	500
РНК	—	450

З вимірювань квантових виходів фосфоресценції основ НК в твердому стані [17] при збудженні ВУФ, встановлено, що квантові виходи збільшуються зі зменшенням довжини хвилі збудження від 160 до 120 нм, але залишаються незмінними в діапазоні довжин хвиль 300-160 нм. Зразки, досліджені в цих експериментах, були приготовлені шляхом сублімації у вакуумі. Збільшення фосфоресценції основ НК зі зменшенням довжини хвилі збудження можна пояснити процесами фотоіонізації. Потенціали іонізації для компонентів НК в твердому стані знаходяться в діапазоні 5,7-6,2 еВ [25], що не співпадає з результатами пізніших робіт авторів робіт [6, 26, 27].

Залежність відносних квантових виходів люмінесценції від енергії фотона збудження для тиміну і аденіну в діапазоні енергій збудження 4 – 30 еВ із використанням синхротронного випромінювання, були представлені в роботі [28]. Збільшення інтенсивності люмінесценції при енергіях фотонів вище 10 еВ пояснюється багаторазовим електронним збудженням в результаті ударного збудження молекул вільними електронами з енергією  $E > I$ , де  $I$  – поріг фотоіонізації. Передбачається, що додатково до цього механізму, можуть відбуватися  $\sigma - \sigma^*$  переходи, які також відіграють певну роль при енергіях фотонів більших, ніж 10 еВ.

У роботі [29] спектри люмінесценції отримані при збудженні розчинів біомолекул рентгенівськими променями. Для порівняння, автори також записали спектри люмінесценції, ініційовані УФ-збудженням. На рис. 1.8 і 1.9 представлені емісійні спектри, записані при рентгенівському опроміненні різних компонентів в порівнянні з результатами, отриманими при опроміненні УФ-випромінюванням ( $\lambda_{36} = 270$  нм).

Як видно з рис. 1.8 і 1.9, спектри люмінесценції при опроміненні рентгенівськими променями та УФ випромінюванням, є подібними. Таким чином, виявляється, що два види опромінювання призводять до збудження одних і тих самих енергетичних рівнів.

З іншого боку, виявляється, що для всіх речовин відношення інтенсивностей фосфоресценції і флуоресценції при рентгенівському

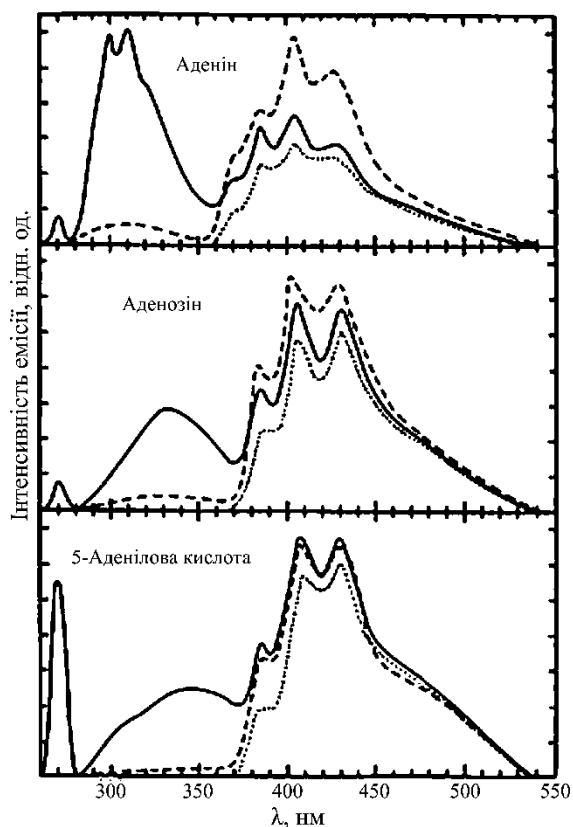


Рис. 1.8. Спектри випромінювання аденіну, аденозину та АМФ у нейтральному розчині етиленгліколю з водою при 77 К: ----- збудження рентгенівськими променями, — та ..... збудження УФ-випромінюванням [29]

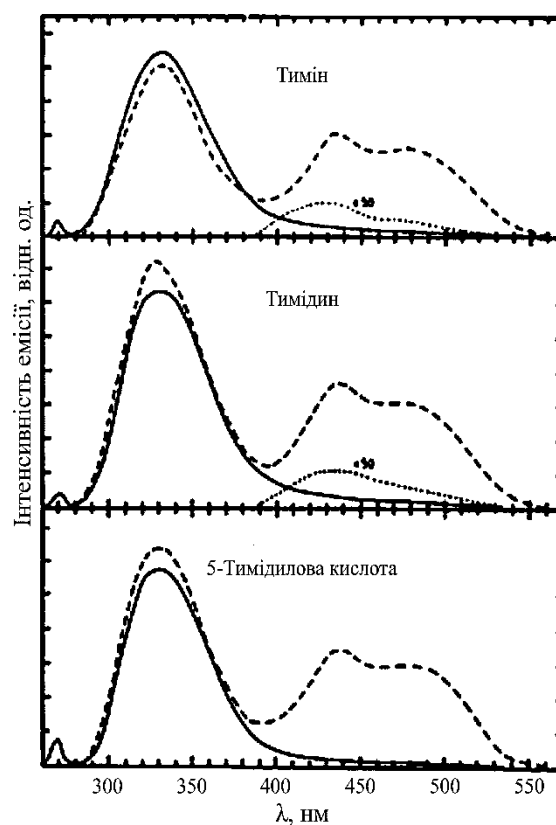


Рис. 1.9. Спектри випромінювання тиміну, тимідину та ТМФ у нейтральному розчині етиленгліколю з водою при 77 К: ----- збудження рентгенівськими променями, — та ..... збудження УФ-випромінюванням [29]

опромінені значно зростає по відношенню до спектрів при збудженні УФ випромінюванням. Зокрема, слід відзначити, що похідні тиміну, які мають лише дуже слабку фосфоресценцію при УФ збудженні, при рентгенівському опроміненні виявляють значну фосфоресценцію. Цей факт може пояснюватися тим, що крім радіаційних переходів, які спостерігаються при УФ збудженні, при збудженні рентгенівськими променями переважають інші механізми збудження.

У 80-х роках було запропоновано отримувати спектри люмінесценції біомолекул при збудженні лазером з довжиною хвилі в УФ області спектру [30]. У роботі [31] виконані дослідження, спрямовані на вивчення процесів впливу ряду фізичних факторів на характеристики і параметри цитозину. Зокрема, досліджено процес двофотонного збудження фотолюмінесценції цитозину в порошкодібній формі (рис. 1.10) випромінюванням  $\text{Nd}^+:\text{YAG}$ -лазера ( $\lambda = 530\text{nm}$ ). Було встановлено, що спектр фотолюмінесценції простягається в спектральному інтервалі 340–480nm. Даний спектр порівняли зі спектром фотолюмінесценції, отриманого однофотонним збудженням випромінювання переналаштовуваного титан-сапфірового лазера (253nm) – третя гармоніка (рис. 1.11). Автори наголошують, що у головних рисах ці спектри збігаються.

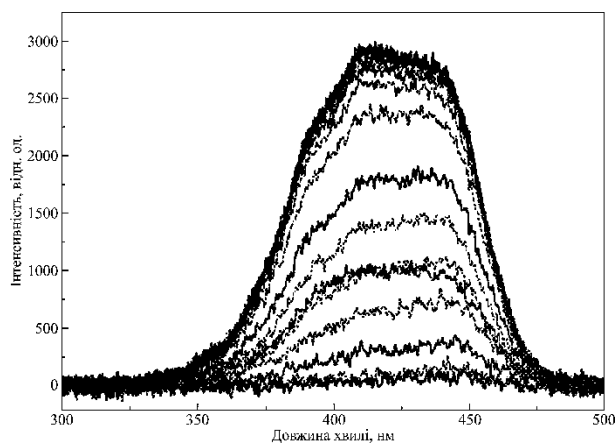


Рис. 1.10. Спектр двофотоннозбудженої (530 нм) фотолюмінесценції цитозину [31]

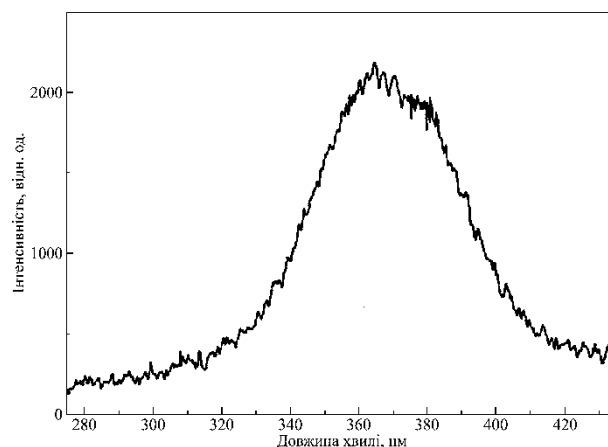


Рис. 1.11. Спектр фотолюмінесценції цитозину зі збудження 253 нм [31]

На відміну від згаданих вище робіт по дослідженню люмінесценції НК в твердому стані, в роботах [1-6] вперше проведено дослідження катодолюмінесценції (збудження електронним ударом) біомолекул в газовому стані в умовах однократності зіткнень, контрольованим електронним ударом з енергією електронів від порогу збудження до 100 еВ. Результати були отримані для цитозину [1, 2], аденіну [3, 4], тиміну [5] та урацилу [6] і представлені на рис. 1.12-1.17. В газовий стан молекули переводилися шляхом нагріву контейнера з

досліджуваною речовиною. Експерименти виконувалися методом електрон-молекулярних пучків, що перетинаються або паронаповненої комірки.

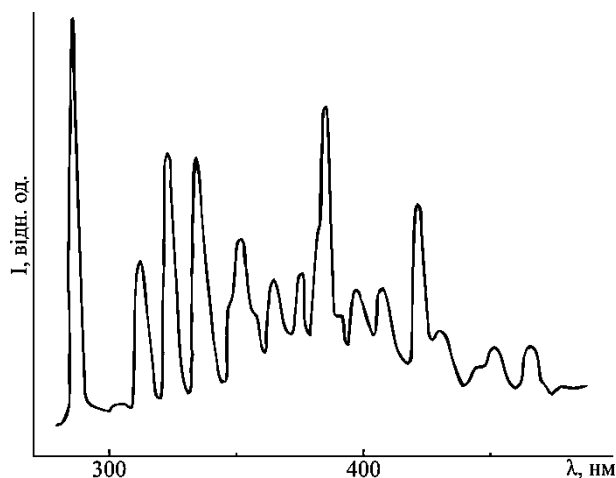


Рис. 1.12. Спектр люмінесценції цитозину при енергії електронів 100 еВ [1]

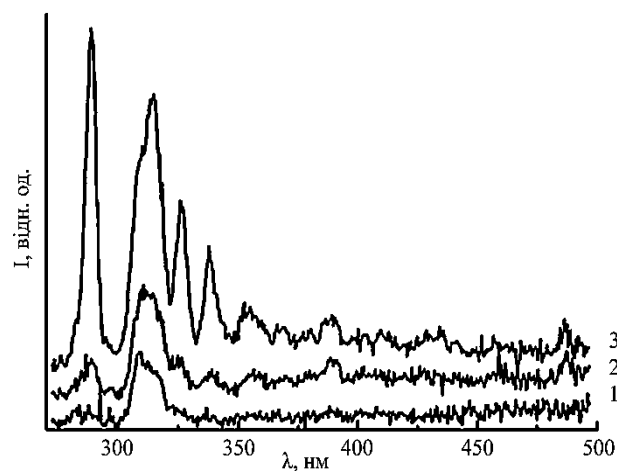


Рис. 1.13. Спектри випромінювання цитозину при збудженні електронами з енергіями 25 (1), 40 (2), 60 (3) еВ. [2]

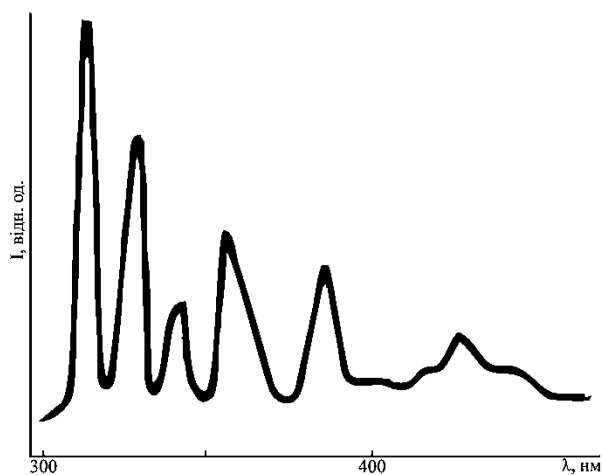


Рис. 1.14. Спектр випромінювання аденіну при енергії електронів 100 еВ [3]

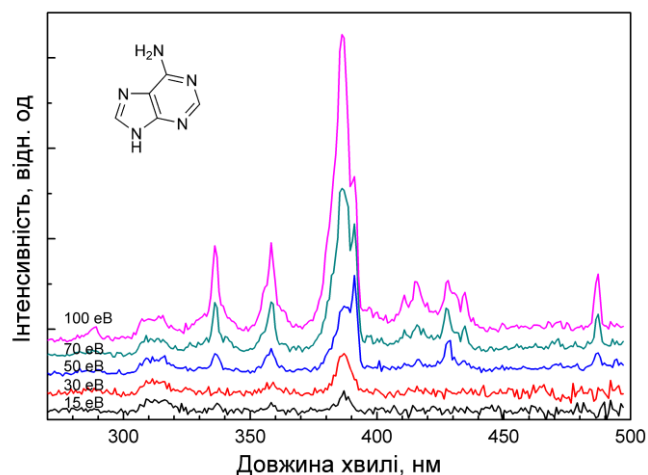


Рис 1.15. Спектр випромінювання молекул аденіну при різних енергіях електронів [4]

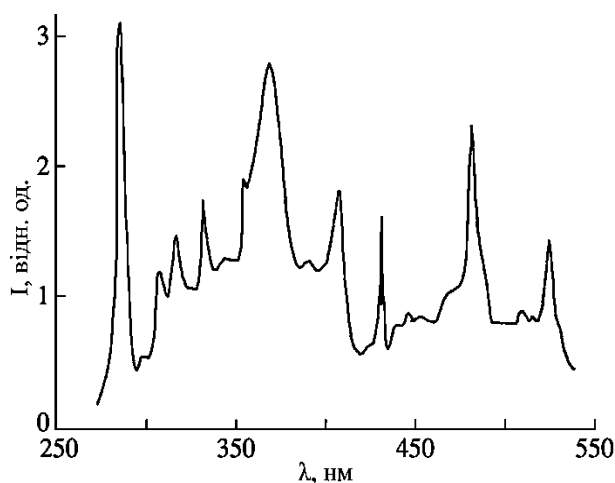


Рис. 1.16. Спектр випромінювання тиміну для енергії електронів 100 еВ [5]

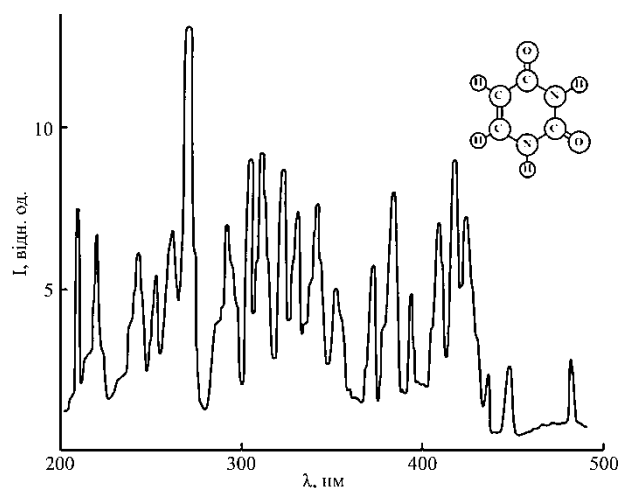


Рис. 1.17. Фотоемісійний спектр молекул урацилу для енергії збуджуючих електронів 100 еВ [6]

Крім, випромінювання самих молекул азотистих основ НК, у спектрах зафіксовані інтенсивні смуги, які відповідають випромінюванню фрагментів даних молекул, які утворюються при взаємодії молекул азотистих основ НК з електронами. Так, смуга з максимумом близько 289 нм, яка спостерігається у спектрах цитозину [1, 2] і урацилу [6], може відповідати випромінюванню групи ОН (перехід  $X^2\Pi - A^2\Sigma^+$ ). У виникненні смуги з максимумом при 317 нм, яка спостерігається у спектрах усіх піримідинових похідних НК, може вносити вклад свічення піримідинового кільця [1, 2, 5, 6]. Також, у всіх спектрах спостерігаються смуги з максимумами при 338 нм, 354 нм, 388 нм, які можуть відповідати збудженню груп NCN (перехід  $^3\Pi_u - ^3\Sigma_g^-$ ), HNCH (перехід  $\tilde{A} - \tilde{X}$ ), CN (перехід  $B^2\Sigma - A^2\Pi$ ). У деяких спектрах, зокрема, цитозину [1, 2], тиміну [5] і урацилу [6] спостерігається випромінювання лінії  $H_\beta$  атома гідрогену при  $\lambda = 486$  нм.

### 1.2.2. Іонізація азотистих основ нуклеїнових кислот

Серед експериментальних досліджень різних процесів іонізації біомолекул особливе місце займають дослідження з утворення позитивних іонів молекул електронним ударом. Історично це перші дослідження процесів іонізації

органічних сполук, вони же залишаються і найбільш поширеними на сьогоднішній день. Основними перевагами електронного удару є його надійність, універсальність та практична значимість. В дослідженнях формують пучок електронів і пропускають його скрізь газову молекулярну мішень. В області зіткнень електронів з молекулами утворюються іони, які відповідним чином реєструються. Можлива реєстрація усіх утворених іонів (для визначення повних перерізів іонізації), або реєстрація іонів певного заряду мас-спектрометричним методом.

Саме мас-спектрометричним методом, ще у 60-ті роки ХХст. були отримані перші мас-спектри НК (див рис. 1.18 – 1.22) ініційовані електронами з енергією 20 і 70 еВ [32, 33]. Авторами цих робіт були запропоновані детальні схеми фрагментації.

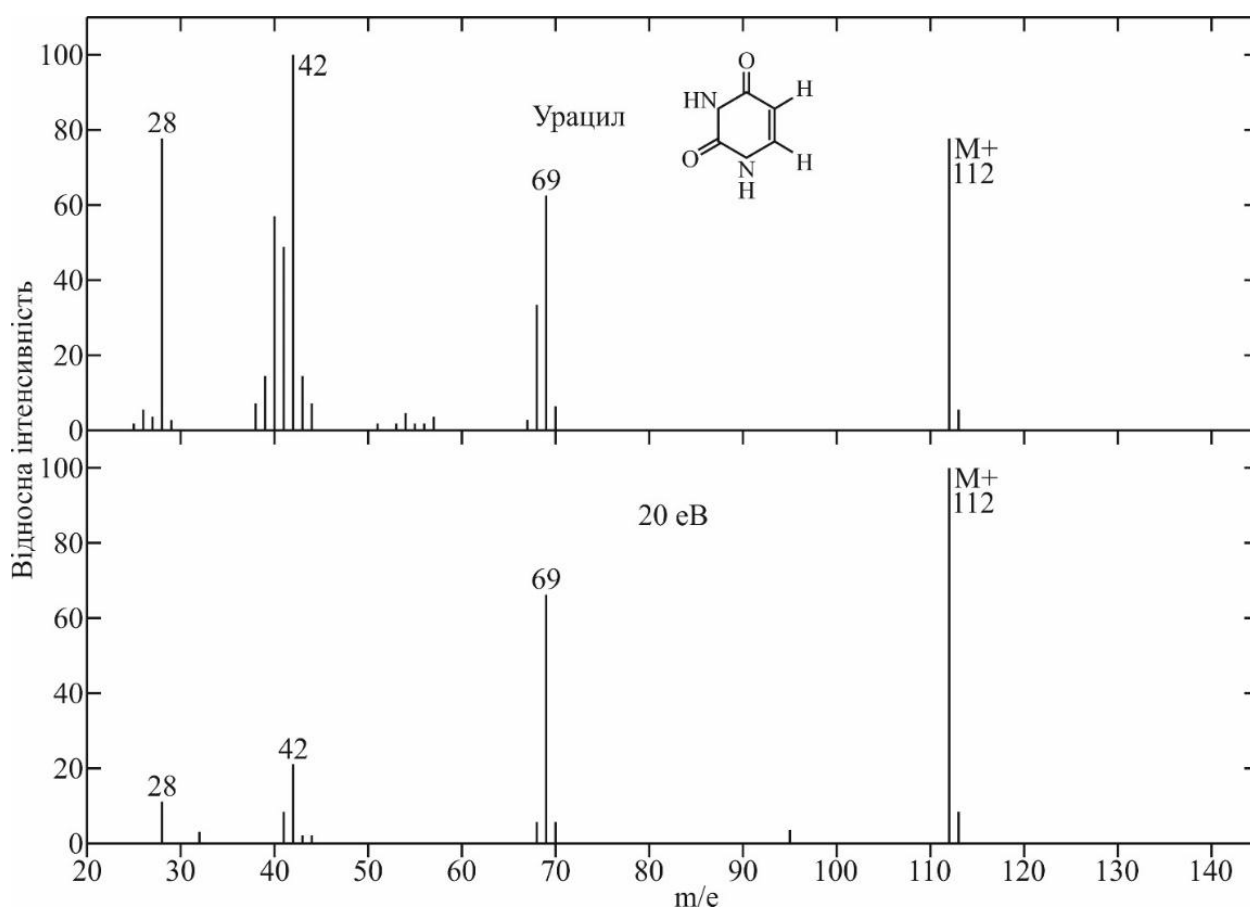


Рис. 1.18. Мас-спектри урацилу при енергії електронів в 70 та 20 еВ. [32]



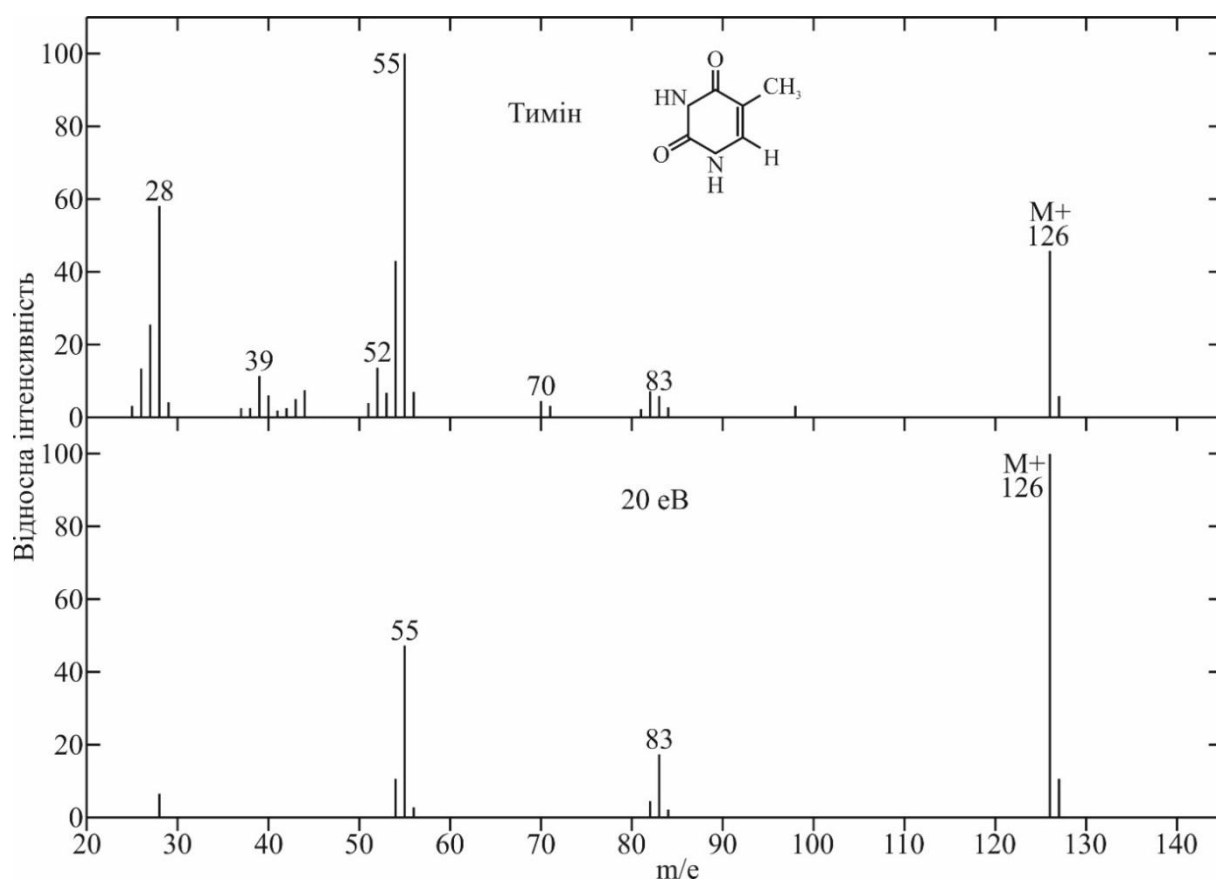


Рис. 1.19. Мас-спектри тиміну при енергії електронів в 70 та 20 еВ. [32]

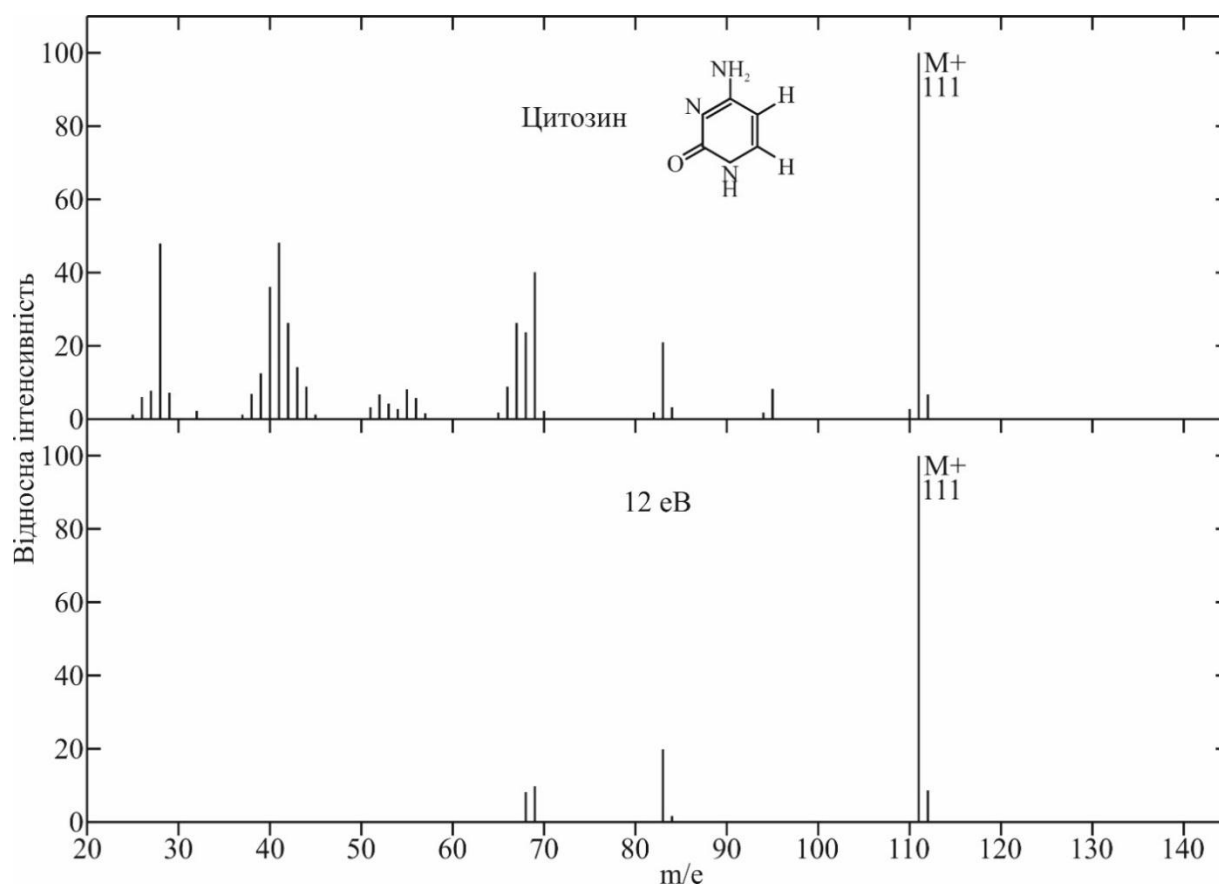


Рис. 1.20. Мас-спектри цитозину при енергії електронів 70 і 12 еВ. [32]

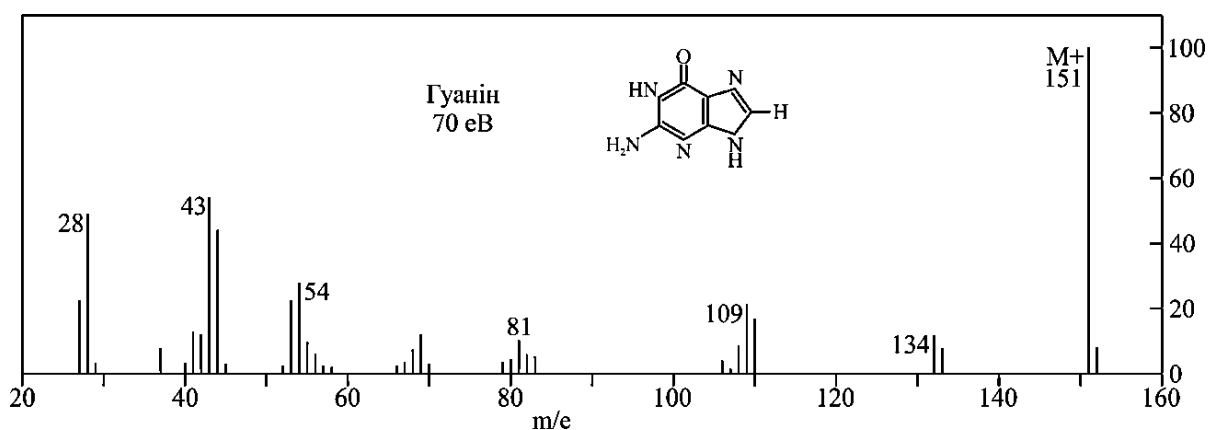


Рис. 1.21. Мас-спектр гуаніну при 70eV. [33]

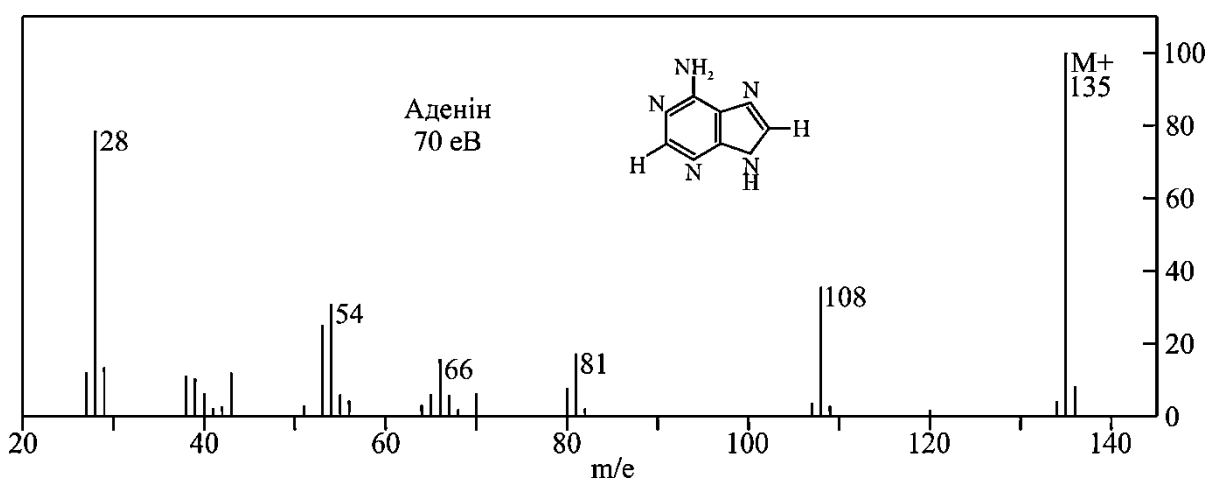


Рис. 1.22. Мас-спектр аденіну при 70eV. [33]

Зокрема, авторами робіт [32, 33] відмічено подібність мас-спектрів урацилу та тиміну (рис. 1.18, 1.19). При цьому, деякі іонні піки в спектрах тиміну зміщуються на 14 одиниць  $m/e$  через наявність метилової групи. Пояснення схем фрагментації урацилу та тиміну ґрунтується на реакції ретро-Дільс-Алдера. Так, перебіг цієї реакції приводить до продукування заряджених фрагментів з  $m/e = 69$  і  $m/e = 83$ . Далі, відбувається фрагментація іонів  $m/e = 69$  і  $83$  через втрату радикалу водню та викид  $CO$ , що призводить до утворення іонів з  $m/e = 40$  і  $54$ , відповідно. Центральний шлях фрагментації аденіну, мас-спектр якого представлений на рис. 1.22, полягає у послідовному витісненні двох або трьох фрагментів  $HCN$  з молекулярного іону. Другий шлях розпаду фрагмента з  $m/e = 108$  призводить до утворення фрагментів з  $m/e = 66$  і  $39$  за рахунок втрати

ціанаміду ( $\text{H}_2\text{NCN}$ ) і  $\text{HCN}$ . Фрагментація молекулярного іона гуаніну (рис. 1.21) проходить п'ятьма окремими шляхами.

Процеси утворення позитивних іонів цитозину (рис. 1.23), тиміну (рис. 1.24) і аденіну (рис. 1.25) в умовах однократності зіткнень при енергіях електронів  $0 \div 100$  еВ досліджувались в роботах [27, 34, 35]. Для досліджень використовували рефлексивний часо-пролітний мас-спектрометр. Енергія електронів змінювалась з кроком 0,5 еВ. Були визначені повні та парціальні перерізи іонізації даних молекул і визначені порогові енергії утворення заряджених фрагментів. Для аденіну деякі парціальні перерізи були отримані вперше, що вказує на виникнення більш ніж одного шляху фрагментації для іону з  $m/z = 39$  ( $\text{C}_2\text{HN}^+$ ) і  $m/z 70$  ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_3^+$ ).

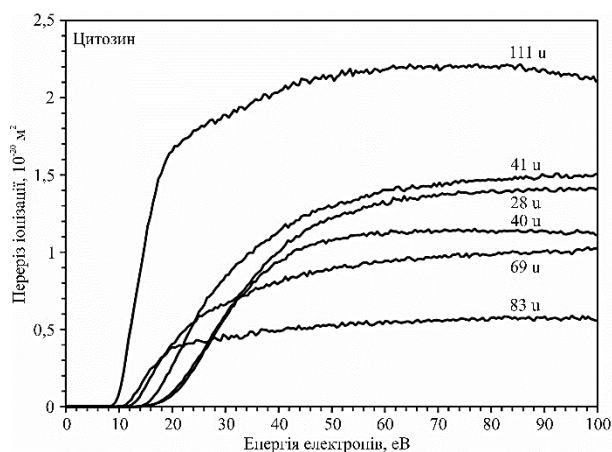


Рис. 1.23. Парціальні перерізи фрагментів цитозину [27]

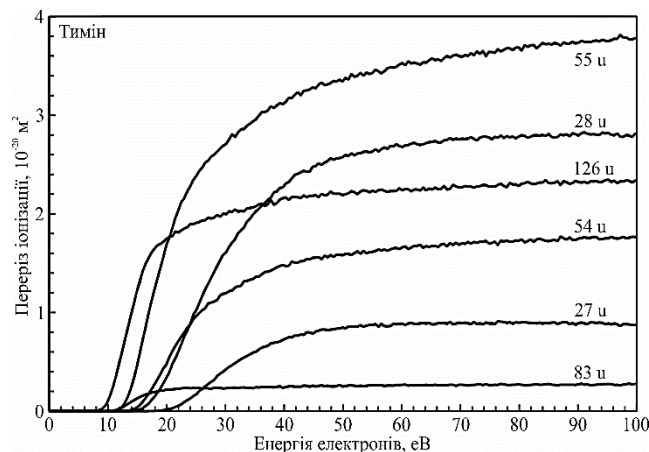


Рис. 1.24. Парціальні перерізи фрагментів тиміну [34]

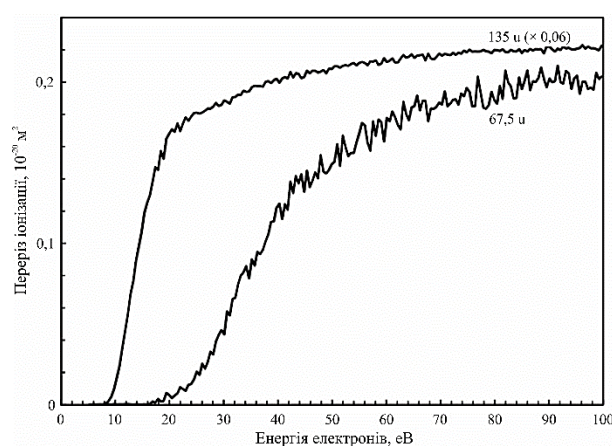
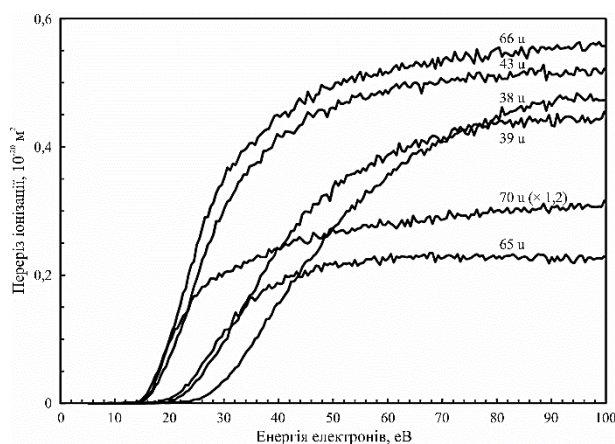


Рис. 1.25. Парціальні перерізи іонізації фрагментів аденіну [35]

У роботі [36] вивчалися процеси утворення позитивно і негативно заряджених іонів урацилу та його фрагментів. Отриманий мас-спектр урацилу, ініційований пучком електронів енергією 120 еВ, представлений на рис. 1.26. Найбільш інтенсивний пік при  $m/z = 112$  відповідає молекулярному іону урацилу  $C_4H_4N_2O_2^+$ , дві інші групи піків відповідають двом найбільш поширеним іонним фрагментам  $C_3H_3NO^+$  ( $m/z = 69$ ) і  $OCN^+$  ( $m/z = 42$ ). Визначені абсолютні величини повних та парціальних перерізів іонізації шляхом нормування експериментальних даних на теоретично розраховані перерізи іонізації із використанням формалізму Дойча-Мерка [37, 38].

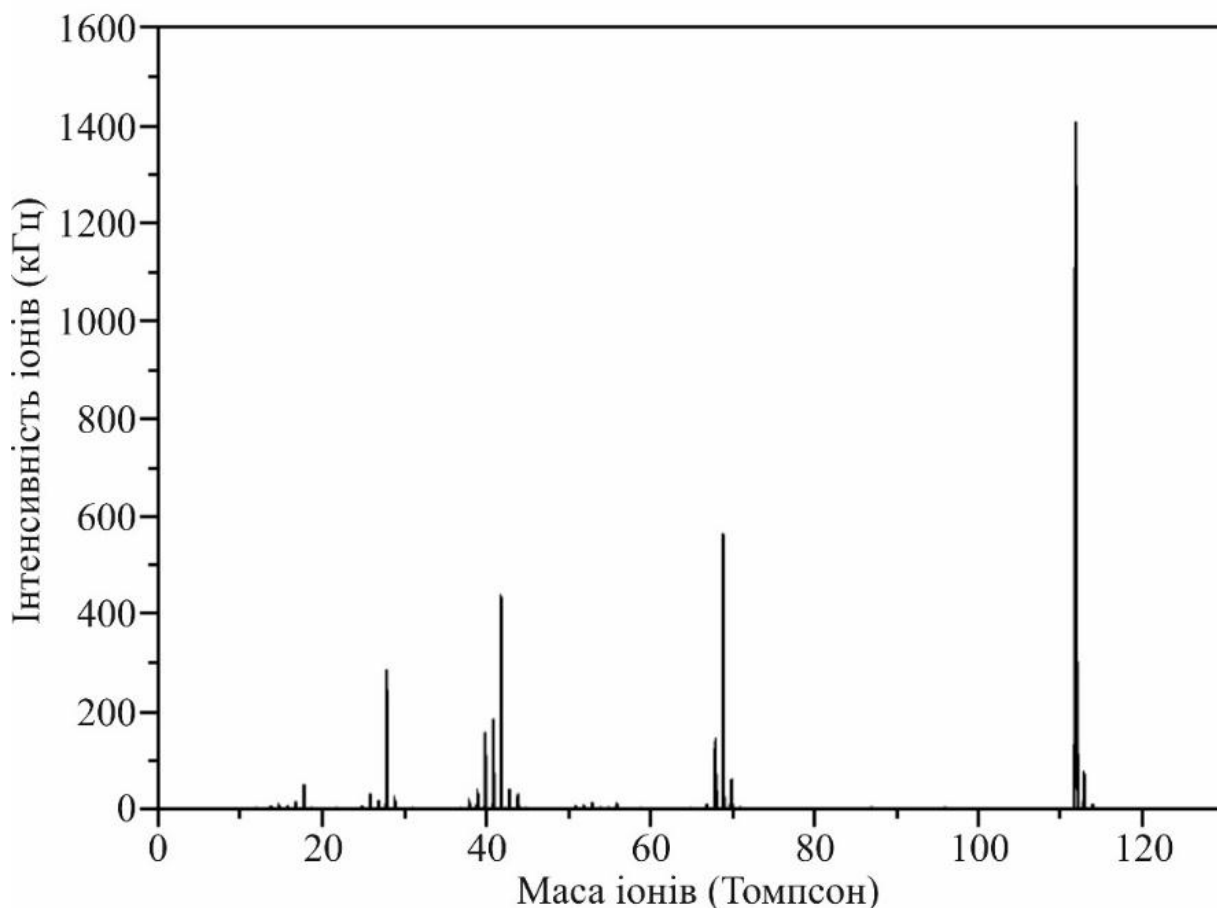


Рис. 1.26. Мас-спектр позитивних іонів урацилу, які утворюються при взаємодії з електронами з енергією 120 еВ. [36]

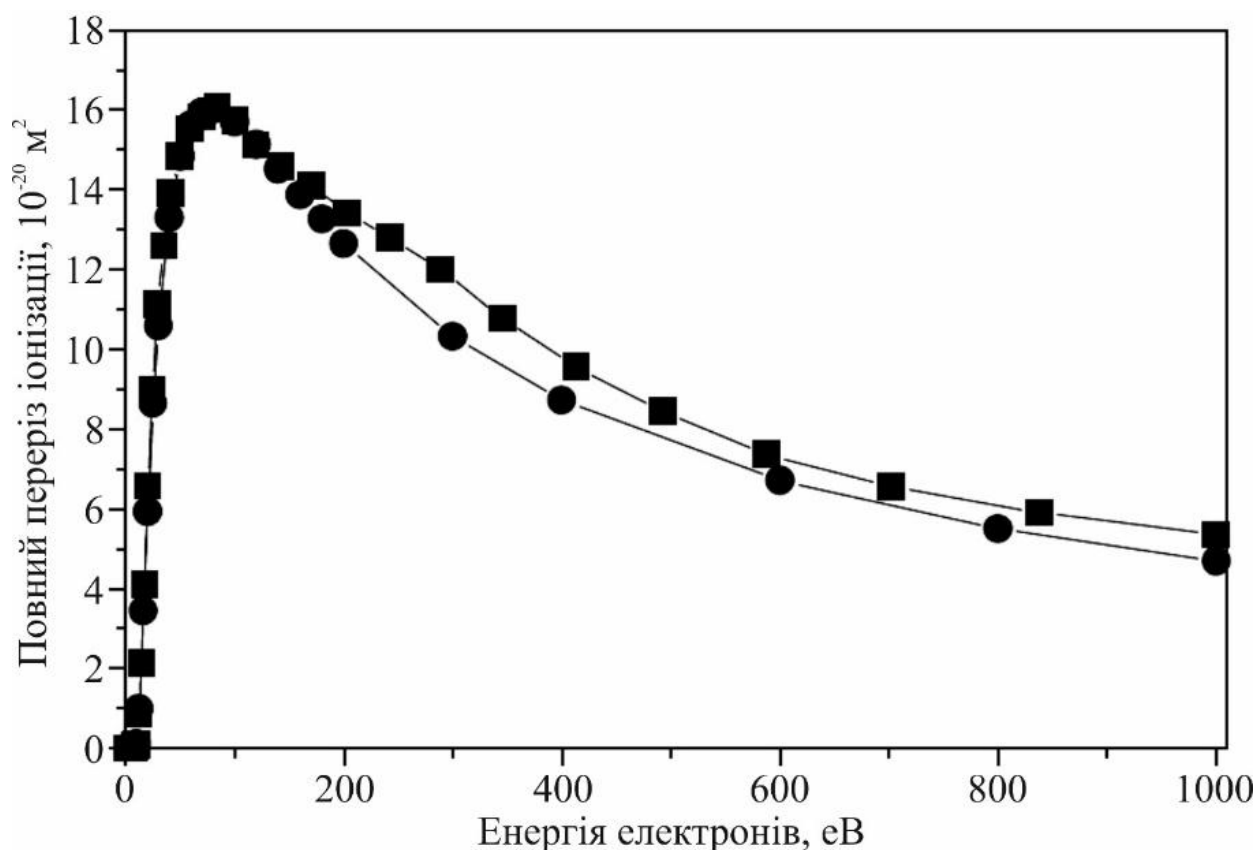


Рис. 1.27. Повний переріз іонізації молекул урацилу електронним ударом [36]:

- – розрахунок в наближенні Дойча-Мерка;
- – експериментальні дані, пронормовані на розрахунок в наближенні напівкласичного формалізму Дойча-Мерка.

Авторами робіт [6, 39, 40], методом електрон-молекулярних пучків, що перетинаються, були визначені абсолютні величини повних та парціальних перерізів утворення позитивних іонів піримідинових основ НК: цитозину, тиміну, урацилу, а також енергетичні залежності перерізів іонізації в інтервалі енергій електронів від порогу до 200 еВ (див. рис. 1.28-1.30). Було показано, що функції іонізації є пологими кривими із слабо вираженими особливостями та широкими максимумами в діапазоні від 73 до 95 еВ. Абсолютні величини перерізів іонізації визначалися суто експериментальним шляхом без процедури нормування на теоретичні розрахунки. Досліджені мас-спектри цих молекул та запропоновані схеми їх фрагментацій.

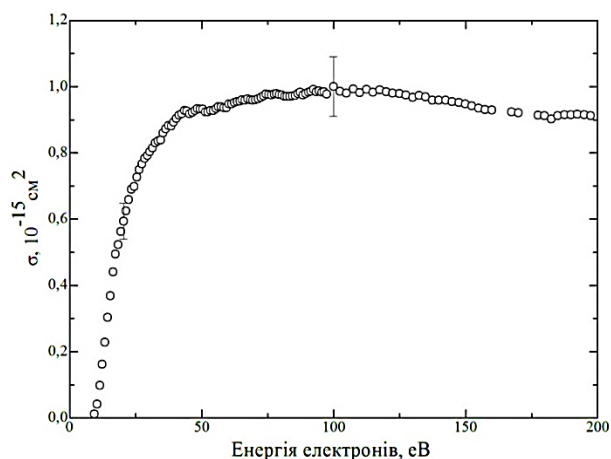


Рис. 1.28. Залежність абсолютної величини повного перерізу утворення позитивних іонів урацилу від енергії електронів [6]

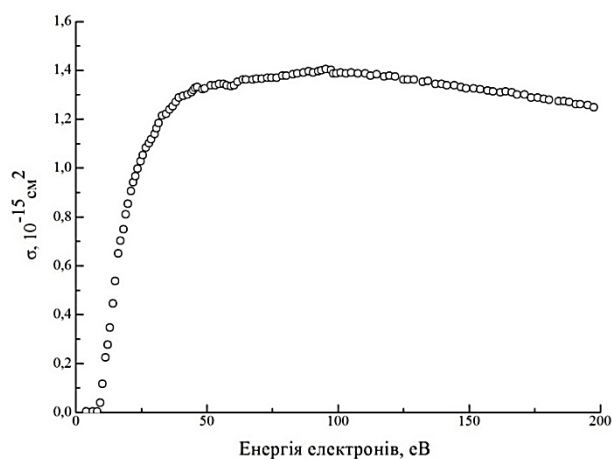


Рис. 1.29. Залежність абсолютної величини повного перерізу утворення позитивних іонів тиміну від енергії електронів [39]

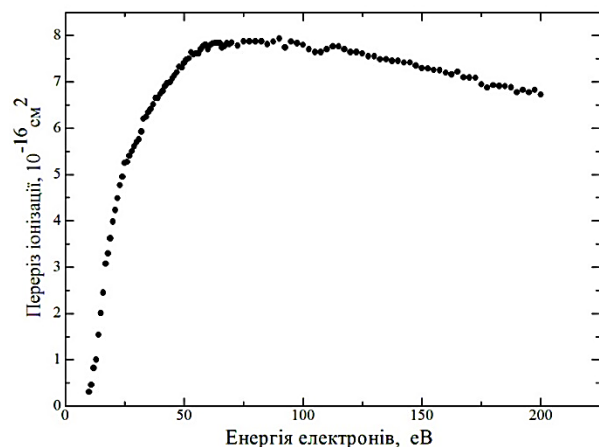


Рис. 1.30. Залежність абсолютної величини повного перерізу утворення позитивних іонів цитозину від енергії електронів [40]

Авторами роботи [41] були отримані мас-спектри і визначені абсолютні величини повного перерізу іонізації азотистих основ НК ДНК методом пучків електронів та молекул, що перетинаються. Результати представлені на рис. 1.31 та 1.32. Проведені порівняння з попередніми експериментальними та теоретичними результатами отриманими іншими авторами [27, 34, 39-48].

Серед альтернативних методів досліджень процесів іонізації біологічно активних молекул є метод «електроспрей» [49]. При електроспрей-іонізації утворення іонів досягається шляхом безперервного розпилення розчину зразка в процесі проходження через капіляр, на який подається висока електрична

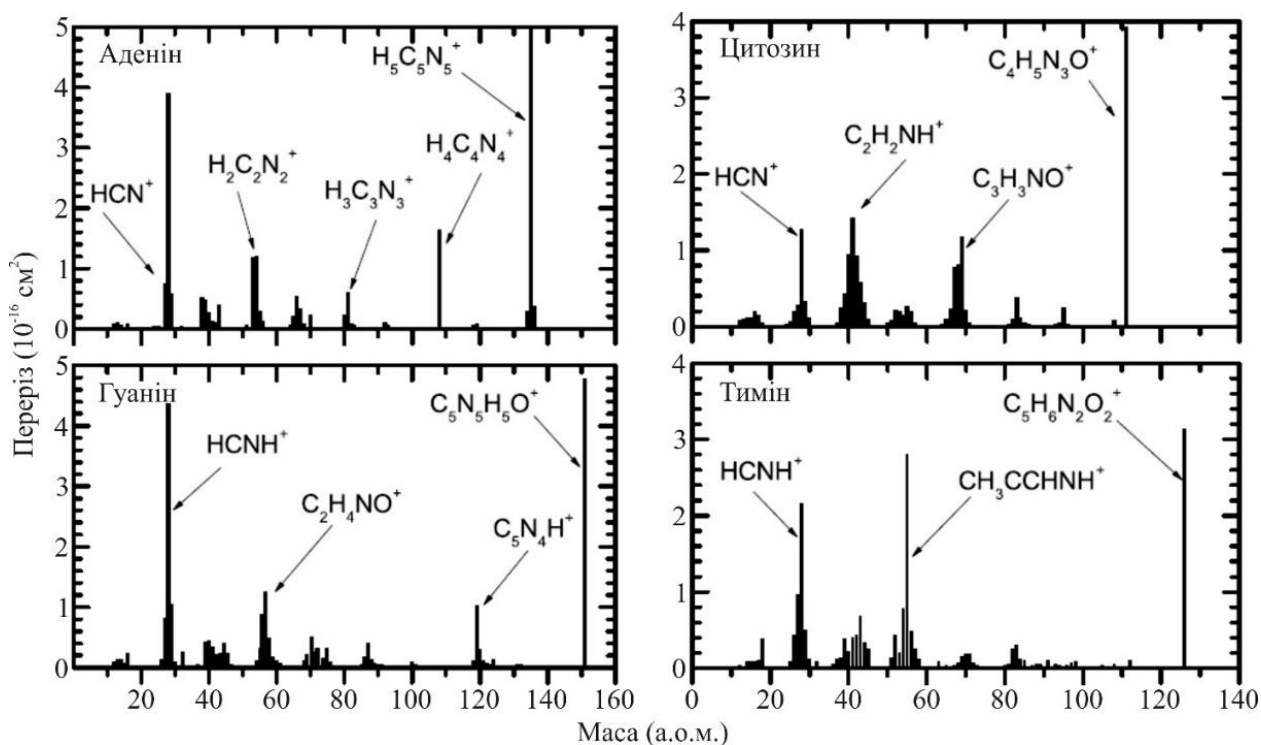


Рис 1.31. Мас-спектри азотистих основ НК ДНК при енергії електронів 100 еВ [41].

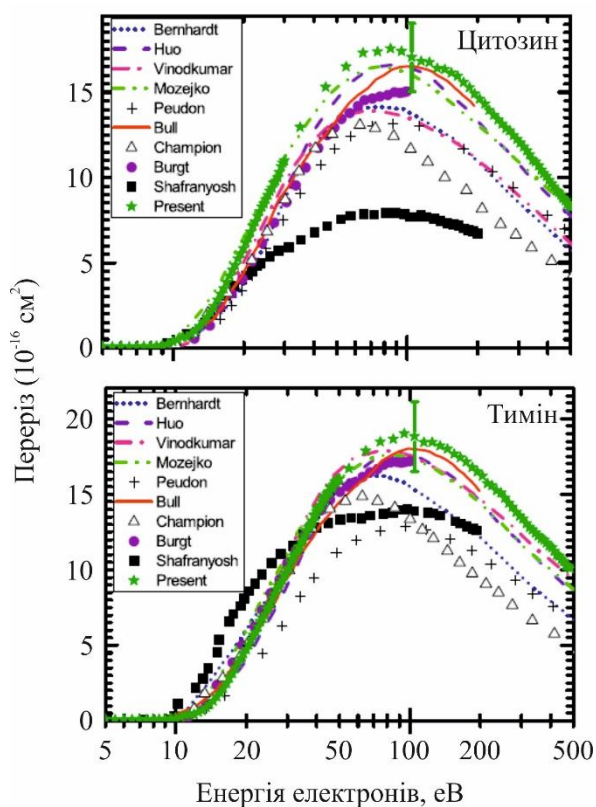


Рис. 1.32. Загальний переріз іонізації НК ДНК. [41]

- ..... – теоретичний розрахунок [42];
- · — – теоретичний розрахунок [43];
- + + — – теоретичний розрахунок [44];
- — — – теоретичний розрахунок [45];
- · — — – теоретичний розрахунок [46];
- · — — — – теоретичний розрахунок [47];
- Δ — теоретичний розрахунок [48];
- — експерим. визначення [27, 34];
- — експерим. визначення [39, 40];
- ★ — експерим. визначення [41]

напруга ( $2,5 \div 4$  кВ). На виході утворюється сукупність мікрокапель розчину, що мають високий поверхневий заряд. Пучок заряджених мікрокапель, що зменшуються в розмірі за рахунок втрати молекул розчинника, рухається до електрода, що має позитивний потенціал. При досягненні критичного розміру, при якому сили поверхневого натягу не можуть протистояти силам кулонівського відштовхування (межа Релея), краплі «вибухають» з утворенням ще дрібніших крапель. Цей процес повторюється, і в підсумку, після декількох етапів фрагментації, з'являються краплі, що містять всього одну заряджену частку речовини. Утворені багатозарядні іони в подальшому захоплюються аналізатором (рис. 1.33) [49].

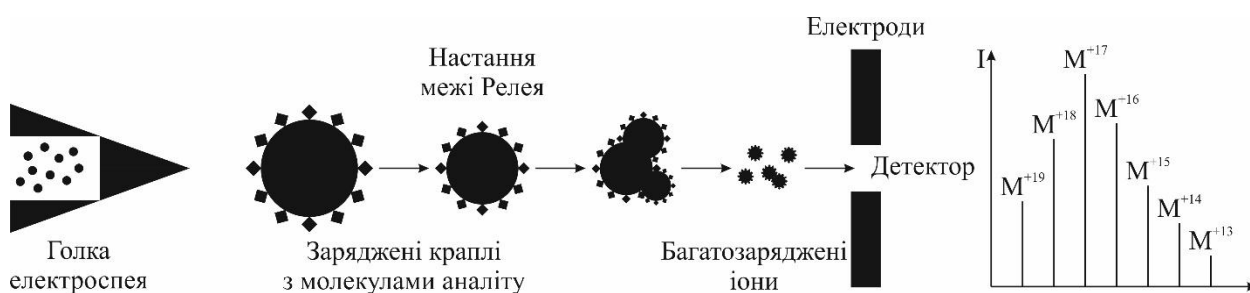


Рис. 1.33. Принципова схема утворення заряджених частин при електроспрейній іонізації. [49]

У роботі [50] методом електроспрейної іонізації були виконані мас-спектрометричні дослідження основних нуклеотидів ДНК: аденіну, цитозину, тиміну і гуаніну, які розпилювалися на органічне скло. Проведена оптимізація експериментальних параметрів, таких як напруга, під якою розпилялася речовина, відстань між входом у мас-спектрометр і місцем зразка. Вперше спостерігалися кластерні іони, в тому числі чисельні кластери нуклеотидів, (рис. 1.34). Встановлено, що утворення кластерного виду змінюється в залежності від нуклеотидів, рівня кислотності розчинника.



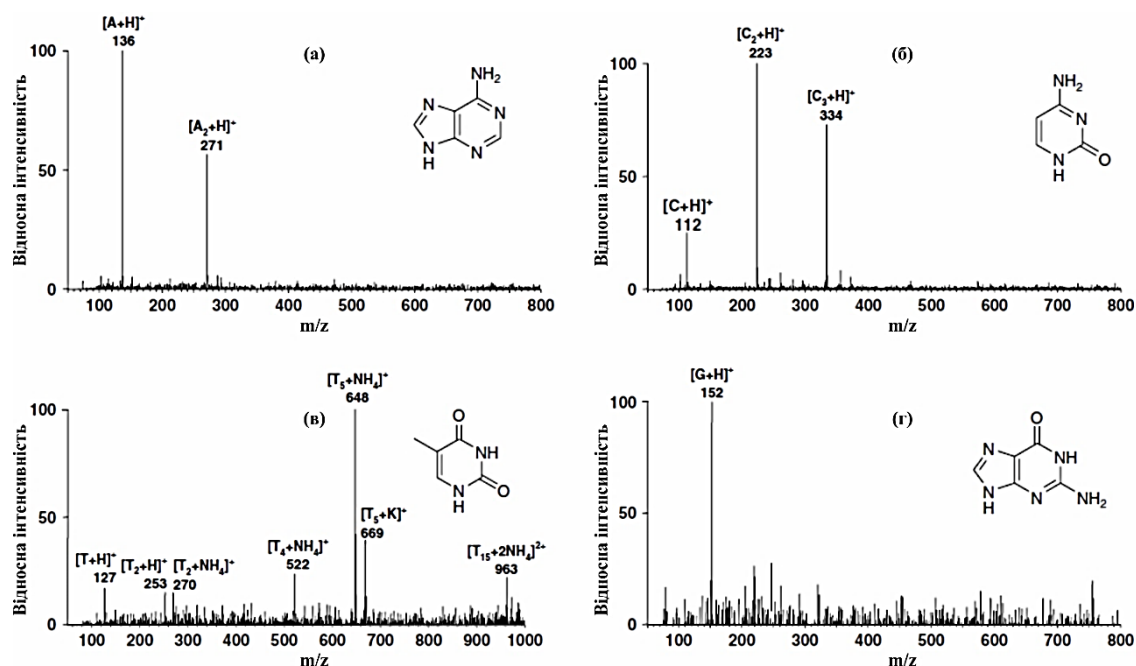


Рис. 1.34. Мас-спектр електроспрейної іонізації аденіну (а), цитозину (б), тиміну (в), гуаніну (г) в розчині метанол/вода (співвідношення 1:1) на поверхні органічного скла [50].

Важливими також є дослідження фотоіонізації біомолекул. Так, в роботі [51] вивчалися процеси утворення іонів молекул в газовій фазі при їх опроміненні лазером. Перевагою методу є повна передача енергії випромінювання біомолекулі, а недоліком – використання часопролітних приладів, оскільки мас-спектрометри інших типів погано поєднуються з імпульсними лазерами. Проте, слід зауважити, що модифікація даного методу (Матрично-активована лазерна десорбція/іонізація (МАЛДІ)) являється на сьогоднішній день важливим методом аналізу високомолекулярних органічних сполук.

Авторами роботи [51] досліджено багатофотонну іонізацію (БФІ) урацилу при опроміненні зразків імпульсним лазером в діапазоні довжин хвиль 220 - 270 нм (див. рис. 1.35), що збігається із збудженням стану  $S_2$ . Іонний фрагмент з  $m/z = 84$  продукується поглинанням двох фотонів з довжиною хвилі  $\leq 232$  нм, відповідає іону  $C_3H_4N_2O^+$  і не спостерігався при альтернативних дисоціативних процесах іонізації (зокрема електронному ударі). Вперше представлений мас-спектр БФІ кластерів урацил-вода і порівняний з еквівалентним

мас-спектром, який знаходився у сухому вигляді (рис. 1.36). Встановлено, що гідратація посилює певні шляхи утворення іонних фрагментів (особливо  $C_3H_3NO^+$ ), але витісняє утворення  $C_3H_4N_2O$ .

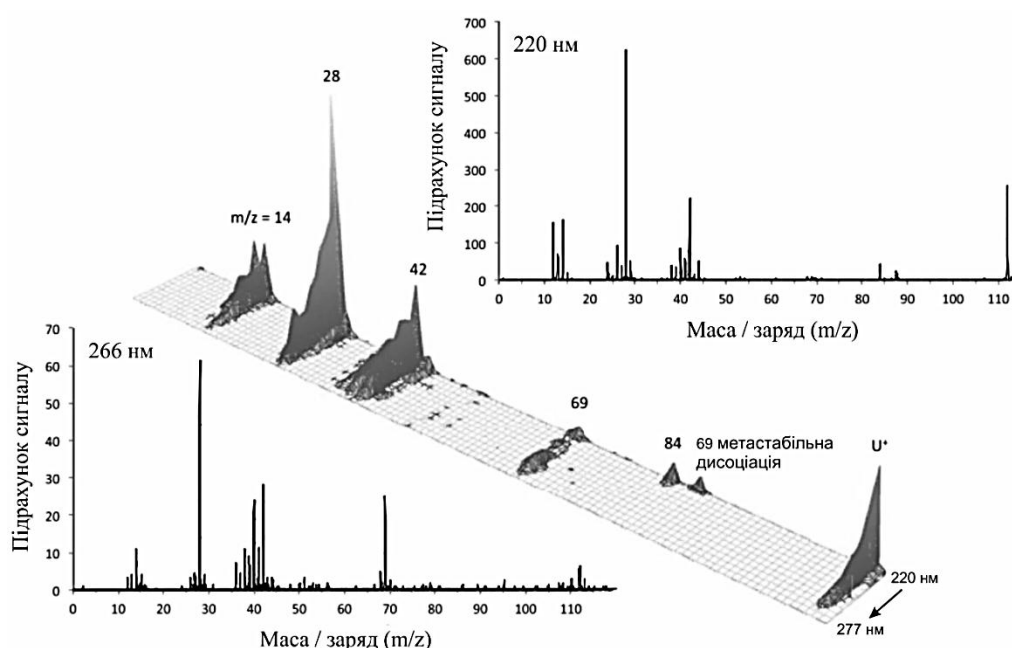


Рис. 1.36. Залежність утворення іонів урацилу (газовий стан) від довжини хвилі опромінення. Середня потужність лазерного імпульсу –  $7 \times 10^7$  Вт/см<sup>2</sup> [51].

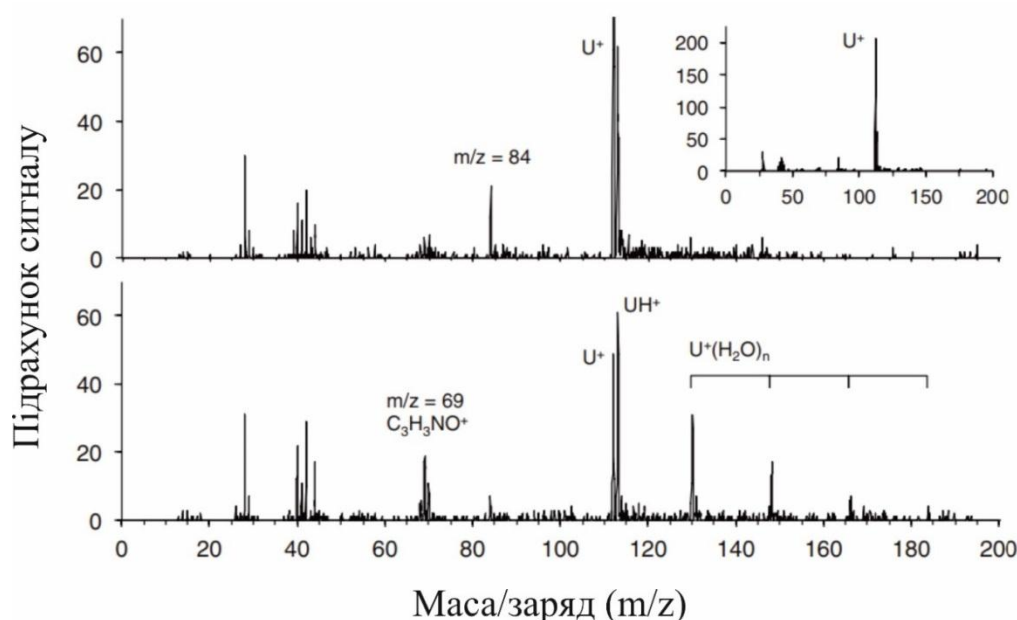


Рис. 1.36. Залежність утворення іонів урацилу (плівка - верхній спектр) і водяного розчині (нижній спектр). Середня потужність лазерного імпульсу –  $4 \times 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>, довжина хвилі 220 нм [51].

У роботі [52] досліджувалася фотоіонізація трьох основ НК: аденіну, тиміну та урацилу, із використанням синхротронного випромінювання в області енергій 6 - 22 еВ (див. рис. 1.37). Показані шляхи фрагментації та енергії іонізації цих важливих біомолекул, викликані ультрафіолетовим випромінюванням. Основними втратами нейтральних фрагментів є HCN для аденіну, HNCO та CO для тиміну та урацилу. Обговорюються інші шляхи фрагментації, які не розглядалися раніше. Показано, що важливий фрагмент іону  $\text{HCNH}^+$  формується кількома шляхами фрагментації у всіх трьох нуклеотидних базах. Обговорюються деякі астрофізичні наслідки щодо перспектив спостереження та виживання цих НК в основі міжзоряного середовища та метеоритів.

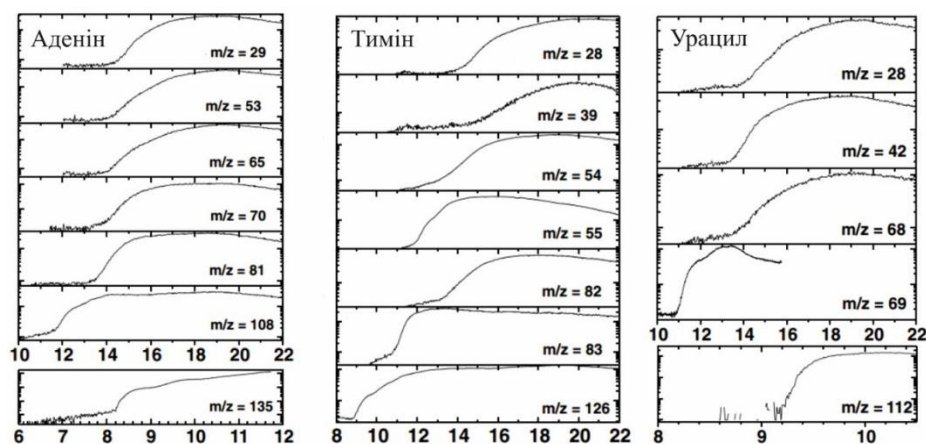


Рис. 1.37. Залежність утворення іонів аденіну, тиміну та урацилу (ордината) від енергії випромінювання (абсциса) [52].

Відомі дослідження процесів іонізації органічних сполук при їх взаємодії з швидкими атомами та іонами. Так, робота [53] присвячена фрагментації молекулярного іона аденіну внаслідок впливу атомарного пучка нейтрального фтору з енергією 3 кеВ і представлений на рис. 1.38. В результаті досліджень був визначений розподіл енергії збудження молекулярного іону аденіну для кожного з основних каналів дисоціації. Автори стверджують, що добре відомий ціанід водню (HCN), є домінуючим каналом розпаду для іону аденіну, а розпад першого дочірнього іону  $\text{H}_4\text{C}_4\text{N}_4^+$  включає в себе не тільки втрати HNC, але і симетричний розпад на два димери HCN.

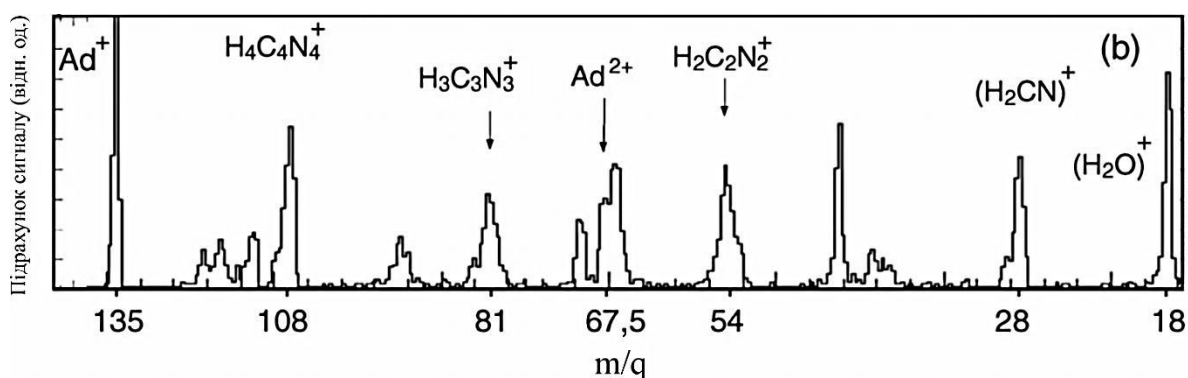


Рис. 1.38. Мас-спектр аденіну при взаємодії з атомами фтору з енергією 3 кеВ [53].

Автори роботи [54] методом часопролітної мас-спектрометрії вивчали процеси, що відбуваються при захопленні у молекул аденіну і урацилу електронів багатозарядними іонами  $\text{Ar}^{6+}$ . Схема фрагментації утворених молекулярних іонів встановлювалася на основі аналізу кореляцій часу реєстрації всіх іонних фрагментів. В роботі наведено типові мас-спектри іонних фрагментів, що формуються при дисоціації молекулярних іонів аденіну (рис. 1.39, а) і урацилу (рис. 1.39, б), які утворюються при захопленні у молекул одного, двох і трьох електронів при зіткненні з іонами  $\text{Ar}^{6+}$  з енергіями 36 кеВ. Проведено порівняння фрагментації молекулярних іонів, що утворюються при іонізації молекул фотонами, електронами, протонами і багатозарядними іонами.

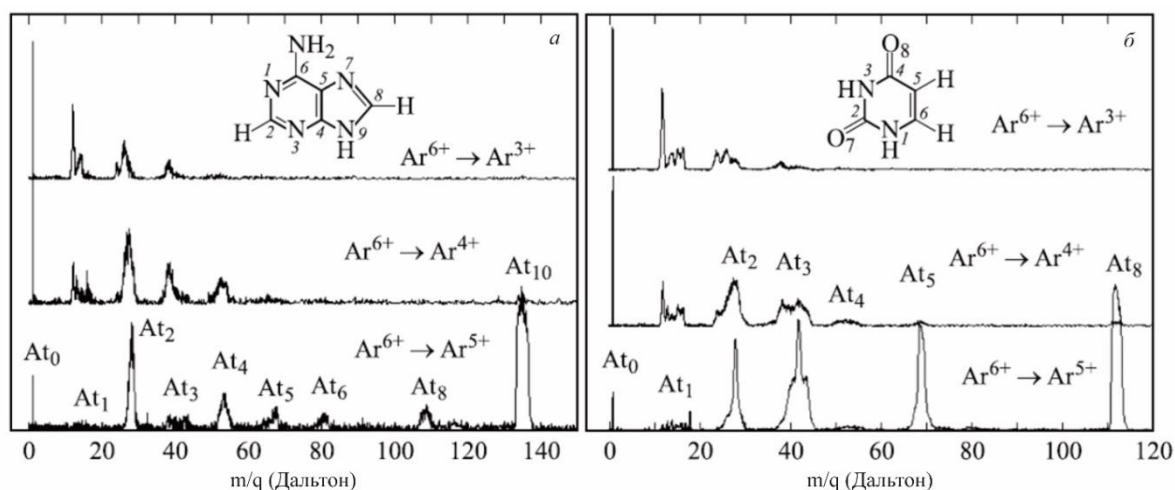


Рис. 1.39. Мас-спектри іонних фрагментів, які формуються при дисоціації молекулярних іонів аденіну (а) і урацилу (б), утворених при захопленні у молекул одного, двох і трьох електронів в зіткненнях з іонами  $\text{Ar}^{6+}$  [54].

### 1.3. Висновки до розділу 1

1. Аналіз літературних джерел свідчить, що в результаті взаємодій молекул азотистих основ НК з фотонами, електронами, іонами малих енергій ефективно проходять процеси збудження та іонізації цих молекул.

2. У спектрах люмінесценції молекул азотистих основ НК, ініційованих електронами, спостерігається ряд спектральних смуг, природа походження яких пов'язана із збудженням електронно-коливних станів як цілої молекули, так і її нейтральних чи іонізованих фрагментів. Суперечливою є ідентифікація спектральних смуг в спектрах люмінесценції.

3. Спостерігається великий розкид максимумів флуоресценції та фосфоресценції НК по довжинам хвиль у різних авторів в залежності від довжини хвилі збуджуючого випромінювання.

4. Мас-спектри молекул НК свідчать про високу ймовірність фрагментації молекул НК під дією електронів, фотонів та іонів. Неоднозначною залишається ідентифікація мас-спектрів та іонних фрагментів, які утворюються в результаті іонізаційних процесів. Існуючі схеми фрагментації молекул НК є недовершеними.

5. Спостерігається значний розкид даних з абсолютних величин перерізів утворення позитивних іонів, отриманих різними авторами, який виходить за межі похибок сучасного експерименту. Такий стан зумовлений відсутністю надійних експериментальних методик визначення перерізів іонізації. Придатність існуючих теоретичних методів для розрахунку перерізів іонізації, за умови відсутності надійних експериментальних даних, залишається невідомою.

6. Наявність серйозного розкиду результатів реферованих робіт вказує на необхідність проведення нових досліджень процесів люмінесценції та іонізації молекул НК під дією електронів в умовах однократності зіткнень, а також на розробку нових методів, в яких би перерізи взаємодії вимірювались експериментально.

## РОЗДІЛ 2.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ УСТАНОВКИ ТА МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Експериментальні установки, на яких проводилися дослідження, представлені у трьох модифікаціях: установка для вивчення процесів збудження; установка для визначення повних перерізів утворення позитивних іонів; установка для визначення парціальних перерізів утворення позитивних іонів. Спільними для усіх установок є такі вузли: камера зіткнень та система її вакуумного помпування; джерело молекулярного пучка; джерело електронного пучка; джерело магнітного поля; система реєстрації іонного струму та система реєстрації випромінювання. Нижче подано детальний опис окремих вузлів експериментальних установок та викладено процедуру виконання досліджень.

Дослідження процесів люмінесценції та іонізації біологічних молекул проводились в умовах однократності зіткнень у високому вакуумі ( $\sim 10^{-6}$  Торр) контрольованим електронним ударом з монокінетичністю пучка електронів порядку 0,3 - 0,5 еВ.

#### 2.1. Джерела електронних пучків

Джерелами електронних пучків служили трьохелектродна електронна гармата для дослідження процесів збудження та п'ятиелектродна гармата для дослідження процесів іонізації [55]. Ці пристрої представляють собою удосконалені модифікації гармати системи Пірса [56]. В роботі [57] приведені теоретичні положення, на базі яких нами були розроблені оригінальні конструкції даних гармат. Розглянемо базову конструкцію та основні характеристики джерела електронного пучка. На рис. 2.1 приведено схематичне зображення джерела пучка електронів – п'ятианодної гармати з торієво-вольфрамовим катодом V-подібної форми прямого нагріву. Вибір саме такого катоду був зумовлений такими вимогами: довговічність, стабільність вольт-

амперних характеристик та контактної різниці потенціалів впродовж тривалого часу експерименту.

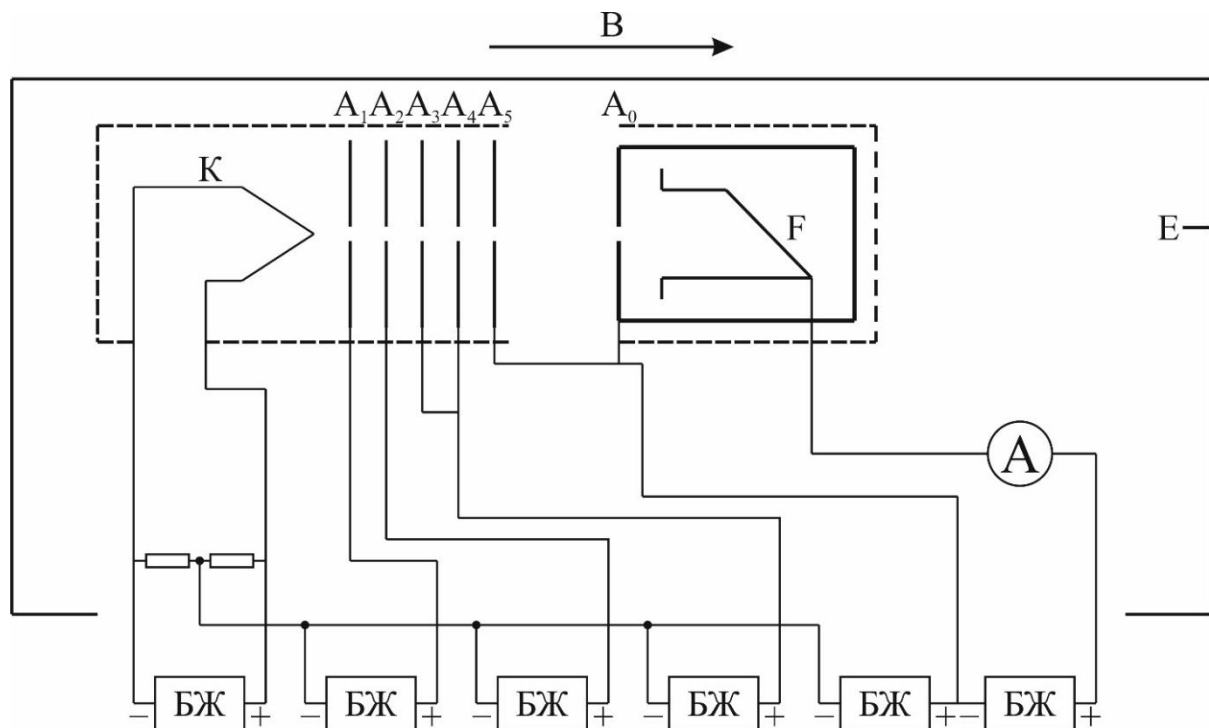


Рис. 2.1. П'ятианодна електронна гармати.

К – катод;  $A_1$ - $A_5$  – аноди електрон-оптичної системи формування пучка електронів;  $A_0$  – охоронний анод, F – циліндр Фарадея; Е – екрануючий елемент; БЖ – блоки живлення; В – магнітне поле.

Аноди (електроди) виготовлялися з немагнітного матеріалу – полірованого ніхрому. Перший анод для п'ятианодної гармати знаходився при невеликому негативному потенціалі відносно катоду, який затримував низькоенергетичну частину електронів з катода. Джерело електронів екранувалося від зовнішніх електричних полів та нагрівалося до температури 500 К для забезпечення стабільності його параметрів у процесі тривалого експерименту. Електронний пучок, в кінці свого шляху, уловлювався протяжним циліндром Фарадея (приймач електронів), на який подавався невеликий позитивний потенціал відносно охоронного електроду. Для

стабільності геометричної форми електронного пучка було використане повздовжнє однорідне магнітне поле індукцією  $B = 1,2 \cdot 10^{-2}$  Тл. Шкала енергій електронів калібрувалася за положенням резонансного піку утворення негативних іонів молекул  $SF_6^-$ . Для цієї процедури камера зіткнень за допомогою прецизійної системи напуску заповнювалась газом  $SF_6$  і вимірювався струм негативних іонів при скануванні енергії пучка електронів (див. рис.2.2). Нуль шкали енергій електронів встановлювався енергетичним положенням максимуму (резонансу) струму негативних іонів, а ширина резонансу на половині його висоти характеризувала енергетичну неоднорідність пучка електронів –  $\Delta E_{1/2}$ . Енергетичні залежності перерізів утворення іонів вимірювалися при силі струму електронного пучка  $\sim (1-5) \cdot 10^{-6}$  А та  $\Delta E_{1/2} \sim 0,3$  еВ.

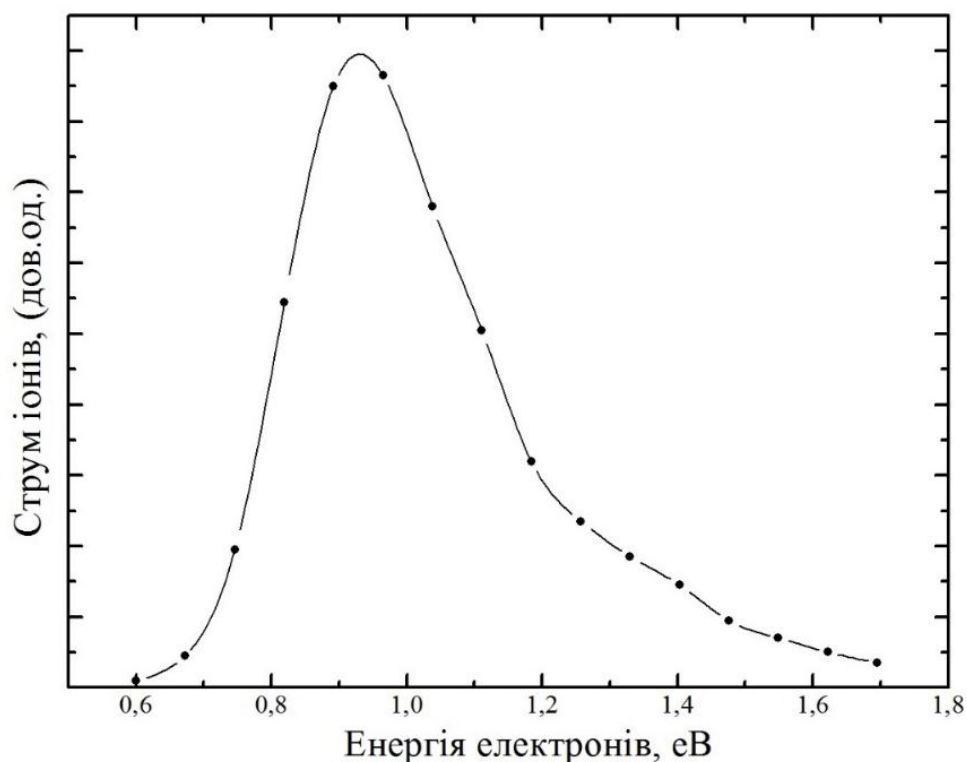


Рис. 2.2. Залежність струму негативних іонів  $SF_6^-$  від енергії електронів.

В плані підготовки гармати до експериментів проводилося наступне: термічна дегазація та очистка при високому вакуумі ( $1 \cdot 10^{-4}$  Па); тривале активування вольфрамового катоду; підбір оптимальних потенціалів на



електродах та визначення енергетичної однорідності електронів пучка. Повздовжнє магнітне поле збільшувало струм пучка електронів та забезпечувало стабільність його геометричної форми. Активування катоду проводилось при робочому вакуумі не нижче  $6,6 \cdot 10^{-5}$  Па.

Струм розжарення торієво-вольфрамового катоду становив 2,6-3,0 А (діаметр дроту  $d = 0,15$  мм). Значення потенціалів на електродах гармати для трьохелектродної гармати складали:  $V_1 (A_1) = 6-10$  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.

## 2.2. Джерела молекул у газовій фазі

Для формування газової фази молекул азотистих основ аденіну та гуаніну, що саме по собі представляє складну задачу, був виконаний окремий етап пошукових конструкторських і технологічних розробок та експериментальних досліджень. Для розв'язку цієї задачі в проведених дослідженнях були використані три методи – метод паронаповненої комірки та метод тліючого розряду при низькому тиску для дослідження процесів збудження і метод молекулярного пучка для дослідження процесів іонізації.

Реалізація методу паронаповненої газової комірки полягала в наступному (див. рис 2.3). У спеціальному контейнері розміщували досліджувану речовину, яку нагрівали до певної температури. Утворена газова фаза речовини по паропроводу поступала у замкнену комірку (кубічної форми) об'ємом  $\sim 3$  см<sup>3</sup>. На одній із зовнішніх граней комірки монтувалася електронна гармата з діафрагмою (для вводу електронного пучка) з діаметром отвору – 1,5 мм, а на протилежній – приймач електронів (циліндр Фарадея) з діаметром отвору – 5 мм. Випромінювання, стимульоване електронним пучком, виходило із комірки через два літій-фторові віконця, змонтовані на грані комірки під прямим кутом до осі електронного пучка. В процесі підготовки до експериментальних вимірів були виявлені деякі вади методу комірки, які проявлялися в появі

діелектричних плівок із біомолекул на поверхнях джерела електронного пучка та комірки. Вплив цих плівок дуже ускладнює коректні дослідження в області енергій електронів порядку одиниць еВ. Знайдені в роботі методичні прийоми дозволили усунути вказані вади методу паронаповненої комірки.

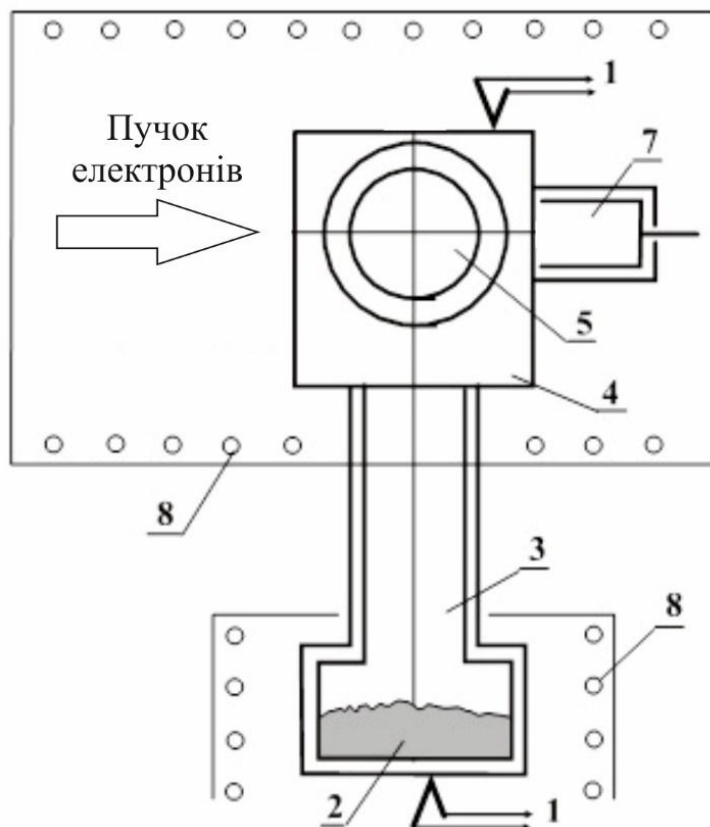


Рис. 2.3. Схема формування газової фази біомолекул методом паронаповненої комірки.

1 – термопара; 2 – досліджуваний зразок; 3 – паропровід; 4 – комірка; 5 – літій-фторове віконце; 6 – електронна гармата; 7 – приймач електронів; 8 – нагрівник.

Для дослідження люмінесценції в умовах розряду була створена окрема експериментальна установка, центральним вузлом якої є розрядний пристрій, який схематично представлений на рис. 2.4. На осьовій лінії скляної трубки розміщувалися молібденові електроди – катод (К) і анод (А), а в найбільш холодному місці трубки термопарний датчик температури (хромель-алюмель).

Досліджуваний препарат поміщався в трубку, яка попередньо піддавалася процедурі вакуумної дегазації та очистки. Газова фаза біомолекул отримувалася при нагріванні резистивної біфілярної котушки, через яку проходив постійний електричний струм. Випромінювання розряду спостерігалось через кварцове віконце. Щоб унеможливити конденсації парів на кварцовому віконці, його розміщували в додатковий термостат, температура якого на 20 К була вищою за температуру основного термостату.

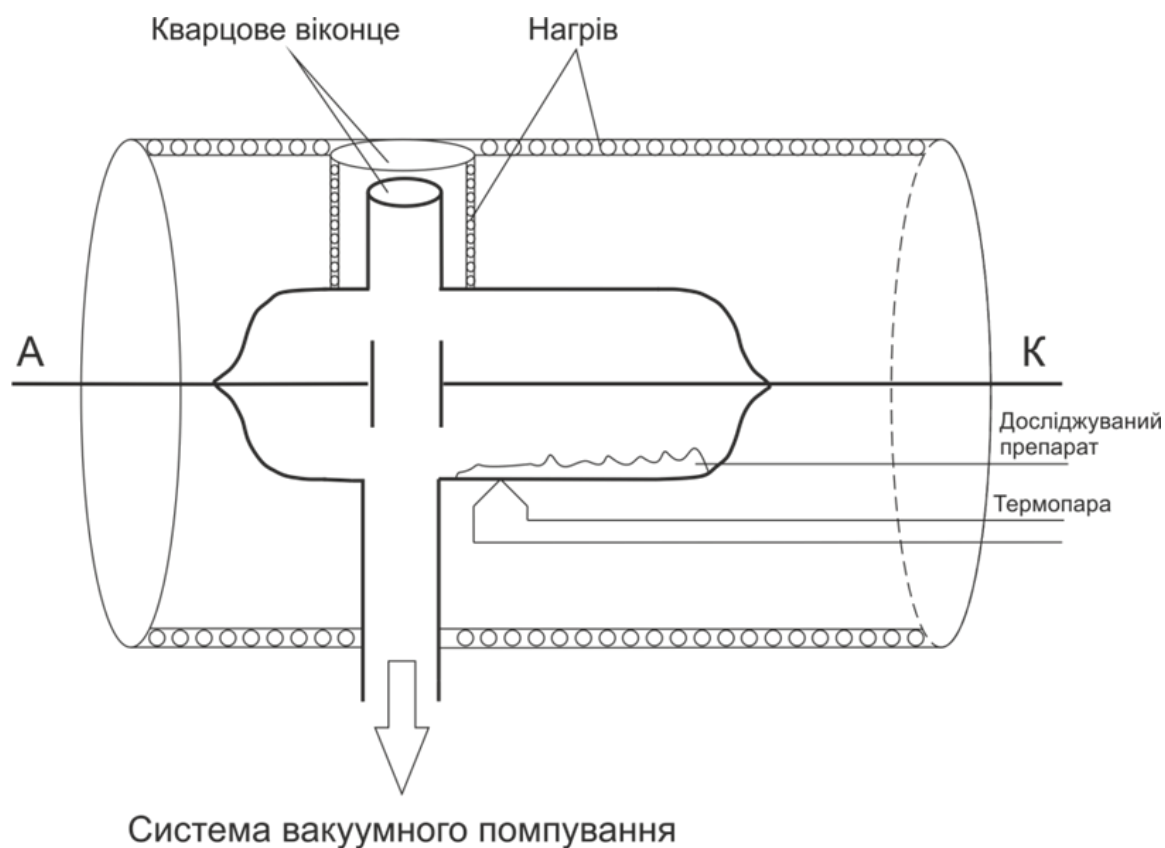


Рис. 2.4. Розрядний пристрій

Метод молекулярного пучка полягає у формуванні локалізованого у просторі потоку не взаємодіючих між собою молекул. Для формування молекулярного пучка було сконструйоване та виготовлено термічне джерело парів біомолекул (рис. 2.5) та застосовувався ефузійний мікроданальний пристрій (рис. 2.6).

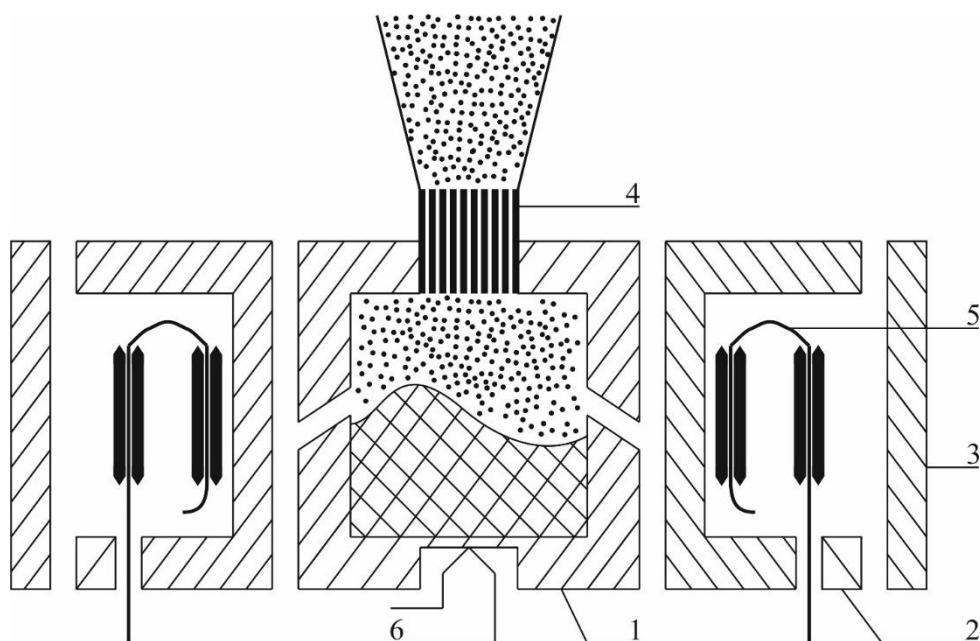


Рис. 2.5. Джерело молекулярного пучка:

1 – контейнер з робочою речовиною; 2 – каркас термічного джерела; 3 – тепловий екран; 4 – ефузійний мікроканальний пристрій, 5 – резистивний нагрівник контейнера; 6 – датчик температури (хромель-алюмелева термопара).

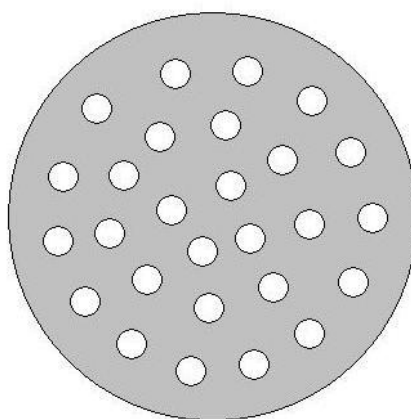


Рис. 2.6. Ефузійний мікроканальний пристрій.

Джерело молекулярного пучка, (рис 2,5), представляло собою розбірну конструкцію з такими складовими: мідний контейнер з робочою речовиною (тигель), нагрівник контейнера, датчик температури контейнера (хромель–алюмелева термопара), теплові екрани. Контейнер виконаний у вигляді

порожнистого мідного циліндра, на одному з торців якого монтувався ефузійний мікроканальний пристрій (100 каналів на площі  $1,5 \times 1,5 \text{ мм}^2$ ) (рис. 2,6), а протилежний торець герметизувався притертим корком в якому розміщувалася робоча речовина. Хромель-алюмелевий датчик температури розміщався у протяжному та вузькому каналі мідного корку (див. рис. 2.5). Калібрування термопари відбувалося в окремому експерименті за реперними точками температур плавлення льоду та кипіння води. Похибка калібрування температурної шкали хромель-алюмелевої термопари становила 1К. Резистивний нагрівник контейнера представляв собою металевий каркас з нержавіючої сталі, на якому було змонтовано біфілярну спіраль з молибденового дроту (діаметром 0,5 мм). Живлення спіралі здійснювалося стабілізованим джерелом постійного струму типу ТЕС-14.

Джерело молекулярного пучка представляло собою практично жорстку конструкцію і дозволяло швидко завантажувати робочу речовину у контейнер або його очищення. При цьому геометричні параметри самого пучка залишалися без змін.

Теплове випромінювання джерела молекулярного пучка поглиналося шляхом розміщення його всередині порожнистого циліндра (див. рис. 2.12), який охолоджувався проточною водою. На протилежному боці циліндра розміщувалася колімуюча щілина із засувкою. Пучок молекул проходить через область взаємодії з електронним пучком і в кінці свого шляху конденсується на дні колектора молекул, утворюючи з часом чіткий слід (конденсат). Колектор виконаний у вигляді циліндричної мідної камери, на вхідній щілині якої була змонтована засувка. Метричні розміри конденсату були використані для визначення геометричних параметрів молекулярного пучка (перерізу області зіткнення, кутової апертури). Колектор з конденсатом під час експерименту охолоджувався до температури рідкого азоту. Час утворення конденсату разом з його масою давали можливість визначити інтенсивність потоку молекул, а відповідно, і концентрацію молекул в пучку.

## **2.3. Експериментальні установки для дослідження процесів збудження в УФ та видимій областях спектру**

### **2.3.1. Паронаповнена комірка з електронним пучком.**

Як було описано в п. 2.2, газова фаза молекул формувалася шляхом нагріву полікристалічного порошку азотистих основ НК в окремому металевому контейнері (див. рис. 2.7). Важливою умовою при цьому було уникнення термічної фрагментації молекул. Виконання такої умови було досягнуто спеціальною методикою тривалого вакуумного помпування та повільним зростанням температури контейнера.

Температура контейнера з порошком вимірювалася термопарою з похибкою  $\pm 1$  К та контролювалася впродовж всього експерименту. При досягненні температури, при якій концентрація газової фази молекул дозволяла реєструвати свічення, починали записуватися спектри люмінесценції із поступовим підвищенням температури контейнера на 10 К. Температура, при якій проводилися експерименти, становила 373 К, при якій термічна фрагментація практично відсутня.

Пучок електронів формувався трьохелектродною гарматою з торійовольфрамовим катодом. На одній із зовнішніх граней комірки монтувалася діафрагма з отвором для вводу електронного пучка та його електронно-оптична система, а на протилежній – приймач електронів (циліндр Фарадея). Комірка розміщувалася у магнітному полі так, що його силові лінії були паралельними електронному пучку. Індукція магнітного поля становила  $\sim 1,2 \cdot 10^{-2}$  Тл. Експерименти проводились при таких умовах: сила струму пучка електронів була у межах  $7 \cdot 10^{-5}$  А при енергетичній неоднорідності електронів на напіввисоті їх енергетичного розподілу  $\Delta E^{1/2} \sim 0,5$  еВ; ступінь вакууму у камері, де розміщувалася комірка становив  $\sim 1 \cdot 10^{-5}$  Па. Для уникнення конденсації парів молекул на віконцях та появи діелектричних плівок на анодах електронної гармати комірка нагрівалася до температури 410 К.

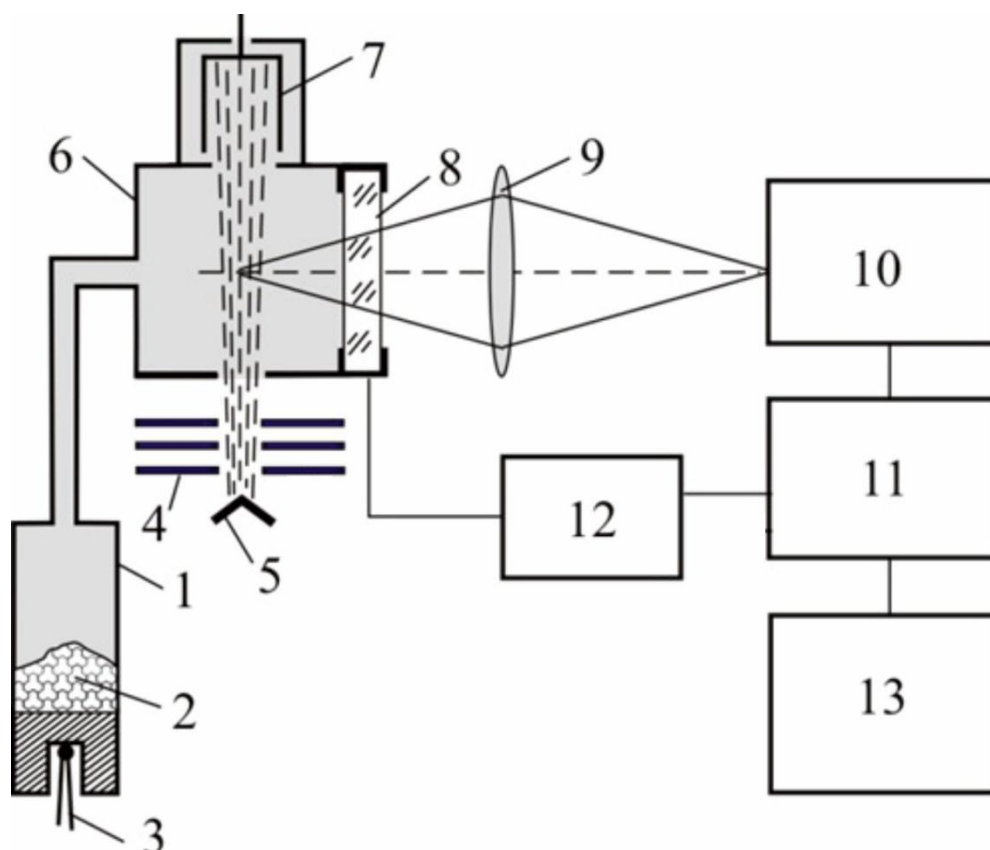


Рис. 2.7. Блок-схема експерименту для вивчення люмінесценції молекул ініційованої електронним ударом: 1 – контейнер з досліджуваною речовиною; 2 – препарат для досліджу; 3 – термopара; 4 – електронна гармата; 5 – торійовольфрамований катод; 6 – паронаповнена комірka; 7 – циліндр Фарадея; 8 – кварцове віконце; 9 – конденсор; 10 – спектрофотометр; 11 – блок реєстрації та управління експериментом; 12 – джерело скануючого потенціалу електронного пучка; 13 – друкуючий пристрій.

Випромінювання із області свічення за допомогою конденсора фокусувалося на вхідну щілину дифракційного монохроматора МДР-23, обернена лінійна дисперсія, якого становить 1,3 нм/мм (у діапазоні  $\lambda = 200\text{-}800$  нм). Виділене монохроматором випромінювання детектувалося фотоелектронним помножувачем (ФЕП) типу ФЭУ-106, вихідний сигнал з якого поступав у блок реєстрації та управління експериментом.

Для визначення відносних інтенсивностей спектральних ліній і смуг в спектрах люмінесценції необхідним є встановлення спектральної чутливості експериментальної установки  $k_\lambda$ . Така чутливість задається виразом:

$$k_\lambda = I_1(\lambda) / I_2(\lambda) \quad (2.1)$$

де  $I_1(\lambda)$  – експериментальна залежність інтенсивності випромінювання еталонного джерела від довжини хвилі;  $I_2(\lambda)$  – спектральний розподіл інтенсивності розраховуваний за формулою Планка для заданої температури  $T$  середньої частини стрічки вольфрамової лампи з врахуванням випромінюючої властивості сірого тіла  $r_\lambda$  [58].

В такому випадку істинний розподіл інтенсивності ліній і смуг в спектрі люмінесценції  $I(\lambda)$  буде представлений виразом:

$$I(\lambda) = I_3(\lambda) / k_\lambda \quad (2.2)$$

де  $I_3(\lambda)$  – експериментально виміряна інтенсивність спектральних ліній і смуг в спектрі люмінесценції.

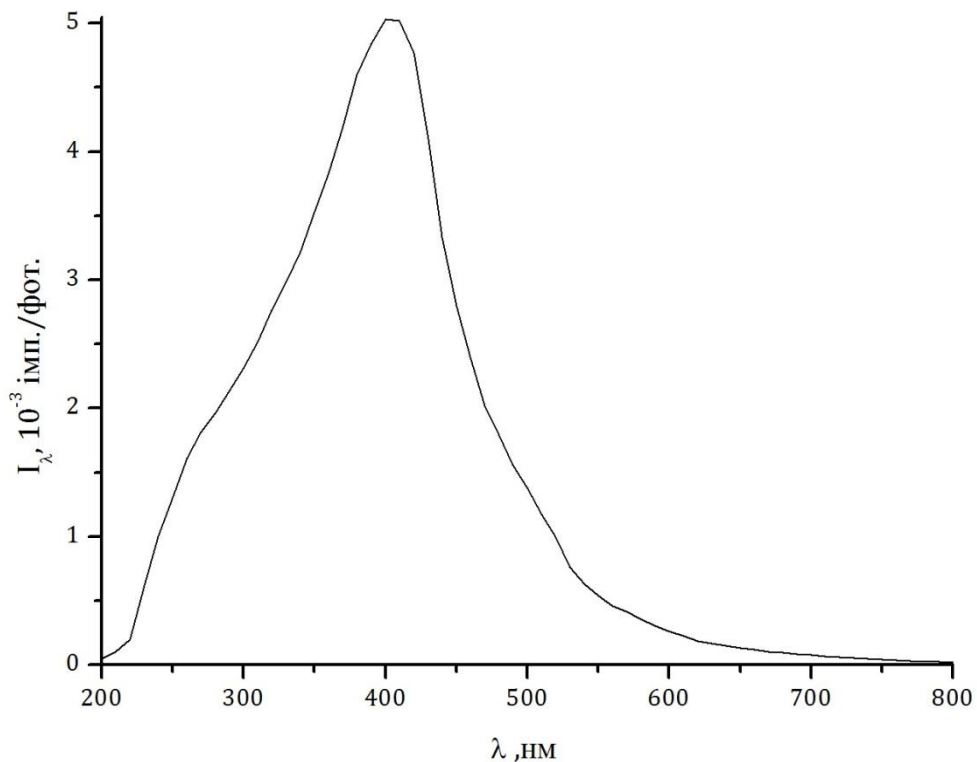


Рис. 2.8. Крива чутливості системи реєстрації.



В даній роботі для визначення  $k_\lambda$  використовувалися такі еталонні джерела: вольфрамова лампа СІ-8-200 (для спектральної області 350-800 нм); газорозрядна воднева лампа ДВС-25 (для області 200-350 нм). При цьому в оптичній схемі експерименту лампи встановлювали так, щоб їх розташування в точності співпадало з положенням області взаємодії електронного пучка з молекулами. Ширина вхідної та вихідної щілин монохроматора, а також параметри реєструючої частини задавалися однаковими та не змінювалися як під час запису спектрів еталонного джерела, так і при запису спектрів випромінювання досліджуваних молекул. Спектральний розподіл лампи ДВС-25 взято із роботи [59].

Розрахована нами крива чутливості системи реєстрації приведена на рис. 2.8.

### 2.3.2. Паронаповнена кювета з тліючим розрядом.

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 (див. рис. 2.9).

Як зазначалося вище, біомолекули є чутливими до явища фрагментації під дією високої температури (термофрагментація), тому потужність, яка вводилася для отримання парів біомолекул не повинна була приводити до температури фрагментації. Реальна потужність, яка вводиться в розрядну трубку з парами, має дві складові: потужність, необхідна для утворення тиску парів досліджуваних молекул  $\sim 10^{-2}$  Па; потужність самого розряду. Тип розряду мінімальної потужності, який дозволяє спостерігати явище люмінесценції, є тліючий розряд. Напруга між електродами тліючого розряду (напруга горіння) залежить в основному від двох параметрів: добутку тиску на відстань між електродами ( $p \cdot l$ ) і густини струму на катоді  $j$ . При збільшенні  $p$ ,  $l$

і  $j$  можливе існування двох форм тліючого розряду – нормального і щільного. У першому з них електрони емітуються лише з частини поверхні катода. При цьому  $j$  і  $U$  залишаються постійними, а із зростанням струму емісія відбувається все із більшої площі катода. Щільний тліючий розряд спостерігається при великих  $j$ . Для нього характерне різке зростання струму із зростання напруги горіння.

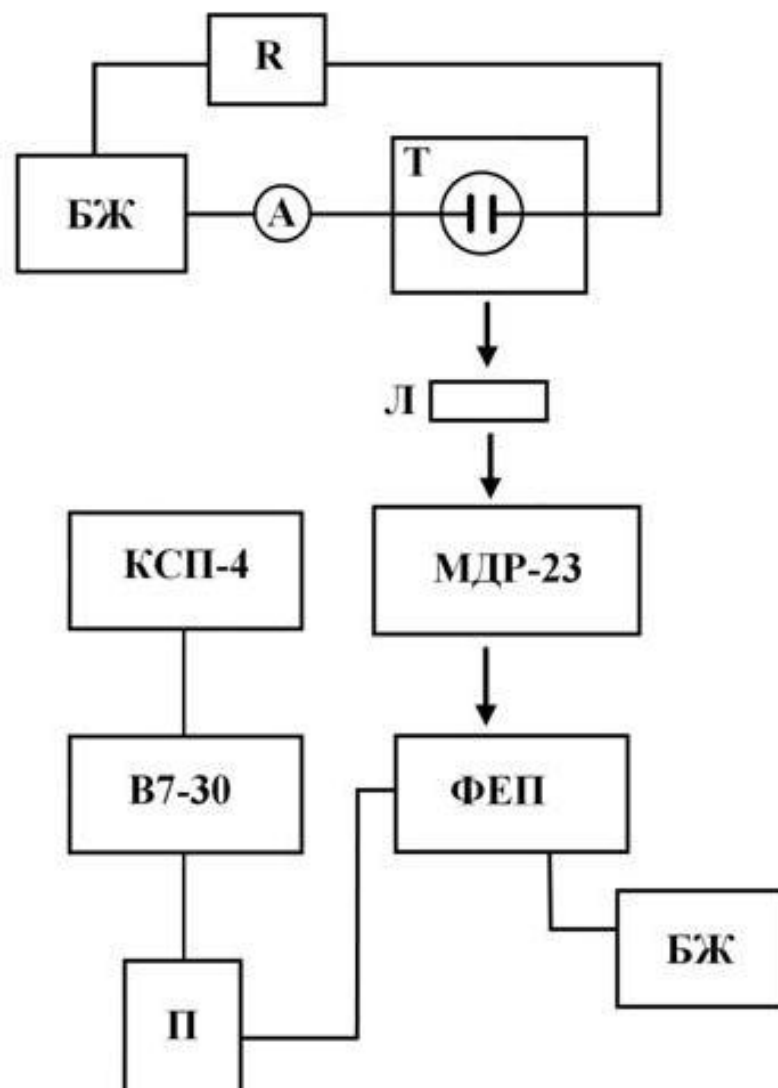


Рис. 2.9. Блок-схема експерименту.

Т – трубка, БЖ – блок живлення, R – магазин опорів, А – амперметр, Л – лінза, МДР-23 – монохроматор, ФЕП – фотоелектронний помножувач, П – підсилювач, В7-30 – вольтметр-електрометр, КСП-4 – самописець.

Після тривалого помпування і температурної дегазації розрядної трубки з досліджуваним препаратом, вона від'єднувалася від вакуумної системи та розміщувалася у термостаті. Отримання газової фази здійснювалося поступовим нагріванням термостату, яке контролювалося термопарою. Спектрометричні дослідження проводилися при такому тиску насичення парів біомолекул, при яких було можливе виникнення (запалення) розряду. Методика спектральних вимірів описана в п. 2.3.1.

#### **2.4. Експериментальна установка для визначення повних перерізів утворення позитивних іонів**

Дослідження процесів утворення позитивних іонів відбувалися методом електрон-молекулярних пучків, що перетинаються. Основні вузли експериментальної установки наступні: джерела молекулярного та електронного пучків (див. пп. 2.1 і 2.2); система реєстрації іонного струму; джерело магнітного поля; камера зіткнень та система її вакуумного помпування. Блок-схема експерименту приведена на рис. 2.10. Система реєстрації іонного струму працювала в режимі іонного та електронного струмів при заданій енергії електронного пучка, для визначення абсолютного перерізу іонізації та в режимі вимірювання зміни іонного та електронного струмів при ступінчастому скануванні енергії електронного пучка, для визначення енергетичної залежності перерізу іонізації. Сама система складалася з наступних частин: вольтметр-електрометр універсальний В7-30 для підсилення іонного струму, електрочастотний перетворювач для пучка електронів, блоки ступінчастої розгортки прискорюючого потенціалу електронного пучка, ПК з інтерфейсною картою паралельного вводу-виводу (РІО 3232) та друкуючий пристрій.

Принцип роботи системи реєстрації полягав в наступному. Іони, які утворювалися в місці перетину електронного та молекулярного пучків, маючи початковий імпульс, рухалися у напрямку прохідного колектора 5, де

розміщувався зонд 6 (див. рис. 2.10), на який подавався негативний потенціал в 25 В від гальванічного джерела 9. Дана величина потенціалу забезпечувала повний збір іонів, які утворювалися у області зіткнення іонного та електронного пучків та визначалася в окремому експерименті. Струм утворених іонів вимірювався за допомогою електрометричного підсилювача В7-30, вихідний сигнал якого поступав на вхід карти РІО 3232.

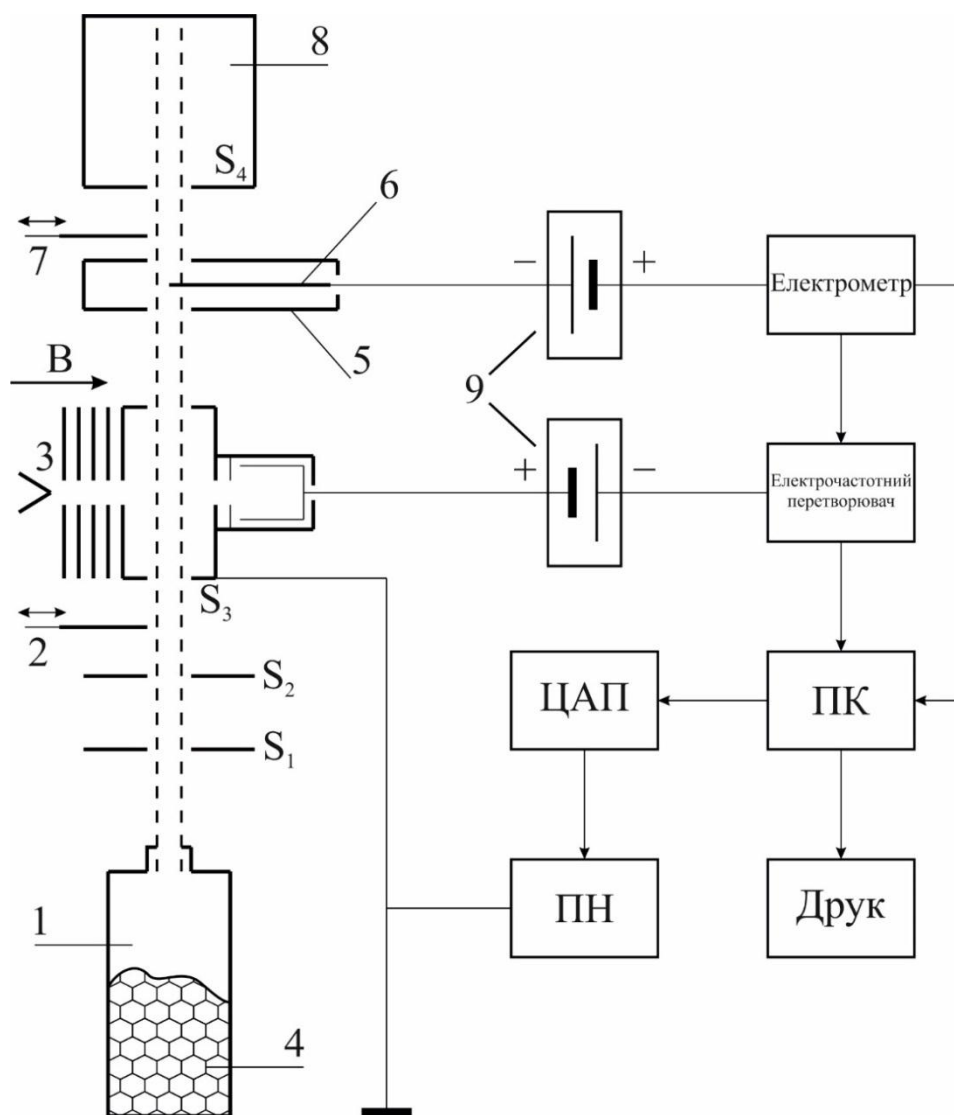


Рис. 2.10. Блок-схема експерименту

1 – тигель з ефузійним мікроканальним пристроєм;  $S_1$ - $S_4$  – колімуючі щілини; 2, 7 – засувки молекулярного пучка; 3 – електронна гармата; 4 – досліджувані препарат; 5 – колектор іонів; 6 – зонд; 8 – колектор молекул; 9 – гальванічні джерела потенціалів; ЦАП – цифро-аналоговий перетворювач; ПН – підсилювач напруги.

Електрони пучка уловлювалися циліндром Фарадея, на який подавався негативний потенціал від гальванічного джерела 9, відносно охоронного електроду  $A_0$  (див. рис. 2.1), який запобігав проникненню в область молекулярного пучка вторинних електронів з поверхні циліндра Фарадея. За допомогою електрочастотного перетворювача струм з циліндра Фарадея перетворювався у частотний сигнал, який, у свою чергу, поступав на вхід карти РІО 3232.

Блок ступінчастої розгортки прискорюючого потенціалу електронного пучка складався із генератора імпульсів, лічильника імпульсів, цифро-аналогового перетворювача типу Ф-4800 та вихідного підсилювача напруги. Режим роботи блоку розгортки (діапазон та крок зміни потенціалу, кількість циклів), обробка інформації, яка поступала на вхід інтерфейсної карти РІО 3232, проводилася за спеціальною програмою.

Процес досліджень проводився наступним чином:

На початку проводилися контрольні виміри. Для цього камера зіткнень заповнювалася газом  $SF_6$  до тиску  $1,3 \cdot 10^{-3}$  Па. Далі вводилася в дію електронна гармата і реєструвався резонанс для процесу утворення негативних іонів молекули  $SF_6^-$ . Енергетичне положення резонансу використовувалося для калібрування енергетичної шкали електронів, а його ширина на напіввисоті – для визначення величини  $\Delta E_{1/2}$  електронного пучка.

Після проведення контрольних вимірів, камера зіткнень відпомповувалася до тиску  $\sim 1 \cdot 10^{-6}$  Па. Формувався молекулярний пучок (засувка 2 – відкрита, засувка 7 – закрита) і вимірювалися енергетичні залежності повних перерізів утворення позитивних іонів та визначалися абсолютні перерізи утворення позитивних іонів молекул. В кінцевому етапі експериментів проводилися записи мас-спектрів досліджуваних молекул і визначалися абсолютні величини перерізів утворення молекулярних іонів та позитивно заряджених фрагментів молекул.

## 2.5. Мас-спектрометрична установка

Одним із важливих завдань даної роботи було визначення парціальних перерізів утворення позитивних іонів молекул основ НК. Знаходження парціальних перерізів передбачає мас-спектрометричний аналіз продуктів реакцій. Для цієї мети був використаний мас-спектрометр серійного виробництва МИ-1201 (див. рис. 2.11).

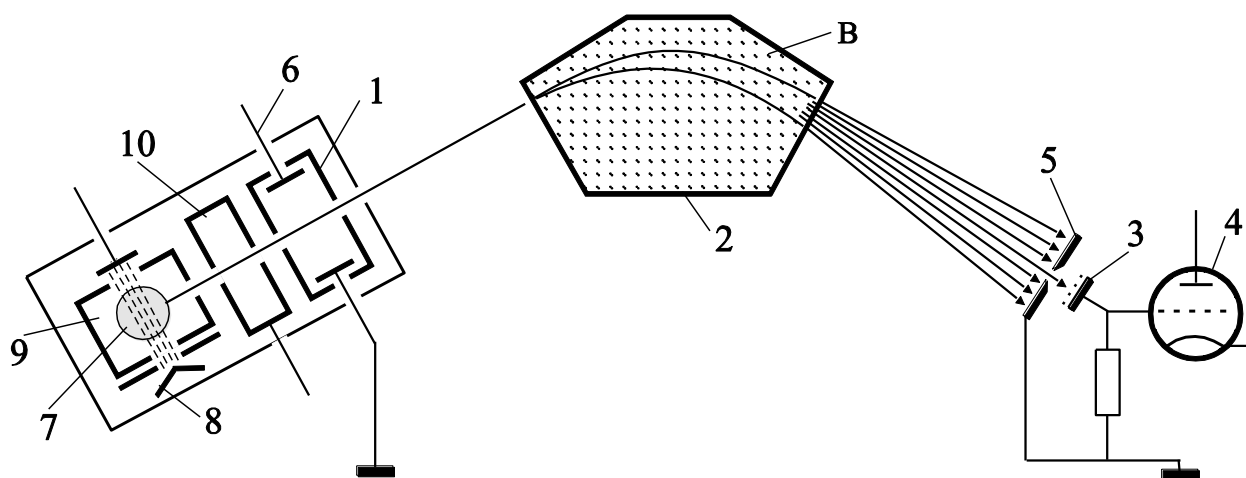


Рис. 2.11. Блок-схема МИ-1201.

1 – прискорюючий електрод; 2 – електромагніт; 3 – приймач іонів; 4 – підсилювач; 5 – вхідна щілина приймача; 6 – відхиляючий електрод; 7 – молекулярний пучок; 8 – катод; 9 – іонізаційна камера; 10 – витягаючий електрод; В – магнітне поле.

Прилад МИ-1201 відноситься до статичних мас-спектрометрів із секторним магнітним аналізатором. Роздільна здатність приладу визначається відношенням  $m/\Delta m$ , де  $m$  – маса іону,  $\Delta m$  – відстань між двома близькими мас-спектрометричними піками (лініями), які приладом розділяються. Вона становить  $\sim 1000$ , а діапазон мас –  $1 \div 5000$ . В даній роботі прилад МИ-1201 використовувався для запису мас-спектрів в умовах газової комірки.

Сфокусований пучок прискорених іонів через трубку аналізатора потрапляє в область магнітного поля 2. У цій області іони в залежності від їх

маси рухаються по траєкторіях з різними радіусами кривизни ( $r$ ) і розділяються. Пучки іонів з однаковою масою по черзі потрапляють через щілину 5 в детектор 3 і реєструються.

На іони, що надходять з іонного джерела, діє постійна прискорююча напруга –  $U$ . Тому всі іони з однаковим зарядом –  $z$  набувають однакову кінетичну енергію:

$$mv^2 / 2 = zU \quad (2.3)$$

де  $m$  та  $v$  – маса та швидкість іонів.

Сила, яка діє на іони, що рухаються в магнітному полі з напруженістю ( $B$ ), виражається рівнянням:

$$mv^2 / r = Bzv \quad (2.4)$$

З рівняння (2.3) та (2.4) випливає:

$$2zU / m = B^2 z^2 r^2 / m^2 \quad (2.5)$$

Враховуючи рівняння (2.5), знаходимо відношення маси іона до його заряду – основне рівняння мас-спектрометрії:

$$m / z = B^2 r^2 / 2U \quad (2.6)$$

Таким чином, просторове розділення іонів в магнітному полі відбувається в залежності від відношення їх маси до заряду. Оскільки швидкості розділених іонів практично однакові, то в магнітному аналізаторі здійснюється фокусування іонів за швидкостями. З рівняння (2.4) випливає, що радіус кривизни траєкторії іонів ( $r$ ) залежить від величини прискорюючої напруги  $U$ , а також напруженості магнітного поля ( $B$ ). Варіюючи ці значення, можна змінювати радіус кривизни траєкторії іонів. Цей принцип використовується в мас-аналізаторі на стадії подачі іонів різної маси в детектор 3. Процес безперервної зміни параметрів  $U$  і  $B$ , який застосовують для реєстрації мас-спектрів, називається скануванням. Найшвидший і простий спосіб сканування полягає в зміні прискорюючої напруги  $U$  при постійній напруженості магнітного поля  $B$ . Однак, на практиці цим способом не користуються, оскільки при такому режимі роботи мас-аналізатора відбувається розфокусування приладу і втрачається чутливість. Тому зазвичай застосовують сканування магнітного

поля, найчастіше за експоненціальним законом – з рухом вниз від великих мас до менших; при цьому прискорююча напруга не змінюється [60].

## **2.6. Камера зіткнень та система її вакуумного помпування**

Для проведення коректних досліджень збудження люмінесценції та іонізації молекул електронним ударом методом паронаповненої комірки або електрон-молекулярних пучків, що перетинаються, потрібен високий вакуум. Останній створювався всередині вакуумної камери, куди поміщалися на зйомному фланці наступні вузли: джерела електронного та молекулярного пучків; колектори іонів та електронів; електромагніт; водяні пастки; вакуумні електричні вводи; деякі допоміжні елементи (див. рис. 2.12). Технічне забезпечення вакуумних умов здійснювалося системою помпування вакуумної камери.

Вакуумна камера являла собою порожнистий розбірний циліндр, закритий з торців фланцями. На одному з фланців, як уже зазначалося вище, кріпилися необхідні елементи експериментальної установки, а також містилися водяна пастка та переходи для електричних вводів. Інший фланець служив для розміщення додаткової водяної пастки та проведення необхідних монтажних робіт всередині вакуумної камери. Внутрішні розміри вакуумної камери були наступними: діаметр 20 см, довжина 43 см, товщина стінок 1,5 см. На боковій поверхні камери на оптичній осі, перпендикулярній осям електронного та молекулярного пучків, змонтовані два кварцові віконця діаметром 5 см, через які виводилося випромінювання з області зіткнень. Всі елементи вакуумної камери виготовлені з немагнітної нержавіючої сталі марки X18H10T. Герметизація розбірних частин камери здійснювалася ущільнювачами з мідних прокладок та вакуумної гуми. У процесі підготовки до експериментів внутрішні поверхні вакуумної камери очищувалися при їх тривалому нагріванні галогенною лампою потужністю 600 Вт.



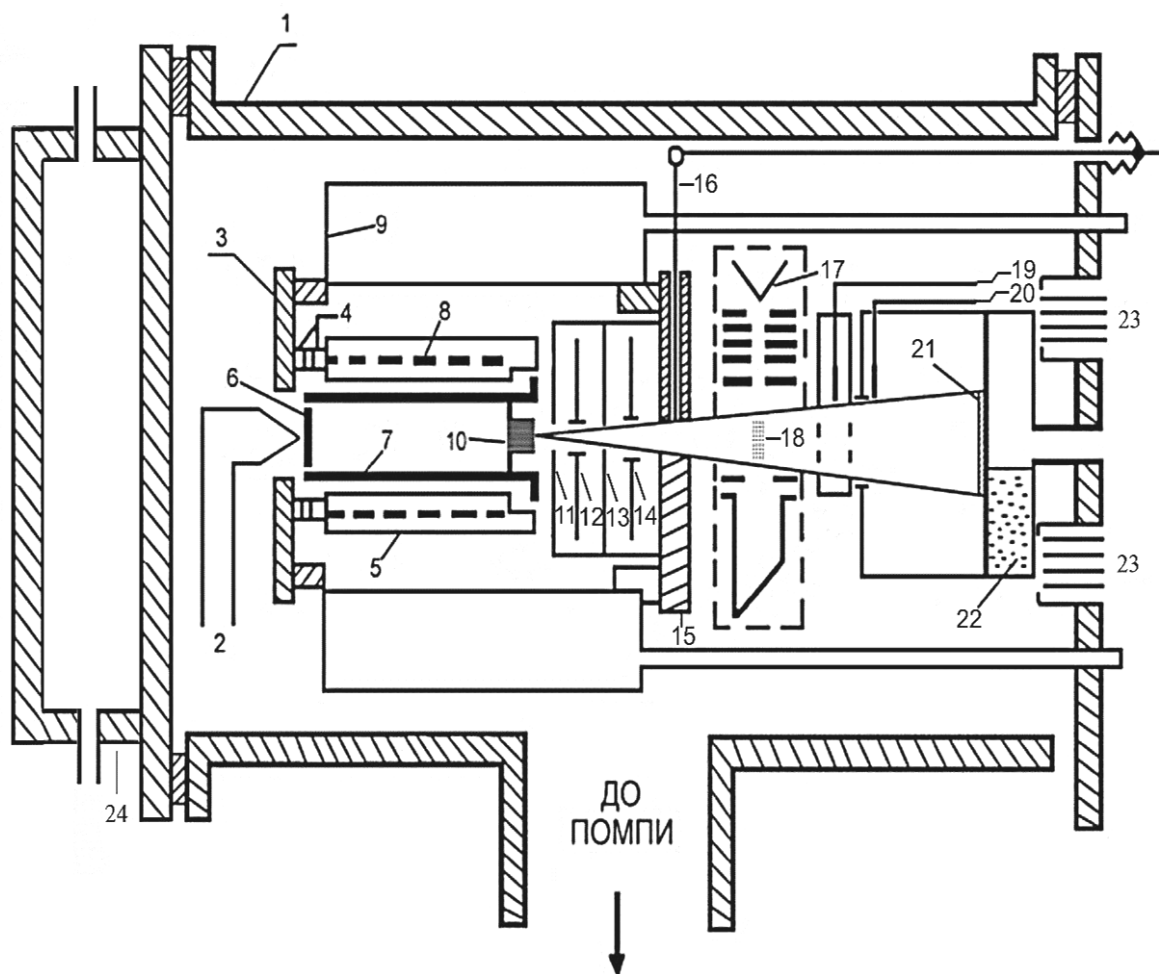


Рис. 2.12. Схематичне зображення камери зіткнень з пучками електронів та біомолекул:

1 – корпус камери; 2 – термопара; 3 – фланець джерела молекулярного пучка; 4 – керамічні ізолятори; 5 – корпус нагрівача молекулярної печі; 6 – корок контейнера; 7 – контейнер з речовиною; 8 – нагрівник контейнера; 9, 24 – водяні пастки; 10 – мікроканалний пристрій; 11 -14 – колімуючі щілини; 15 – фланець електронної гармати; 16 – засувка молекулярного пучка; 17 – електронна гармата; 18 – область зіткнень; 19 – зонд; 20 – засувка; 21 – конденсат; 22 – рідкий азот; 23 – електричні вводи; 24 – знімний фланець з водяною пасткою.

Робочий тиск у вакуумній камері забезпечувався системою помпування (рис. 2.13), яка включала в себе наступні елементи: механічну помпу попереднього розрідження ВН-05МГ, паромасляну дифузну помпу типу НВД-

015, високовакуумну магніто-розрядну помпу НОРД-250, вентилі ДУ-50, ВРП-32, ВРП-25, вакуумопроводи, азотну та цеолітову пастки.

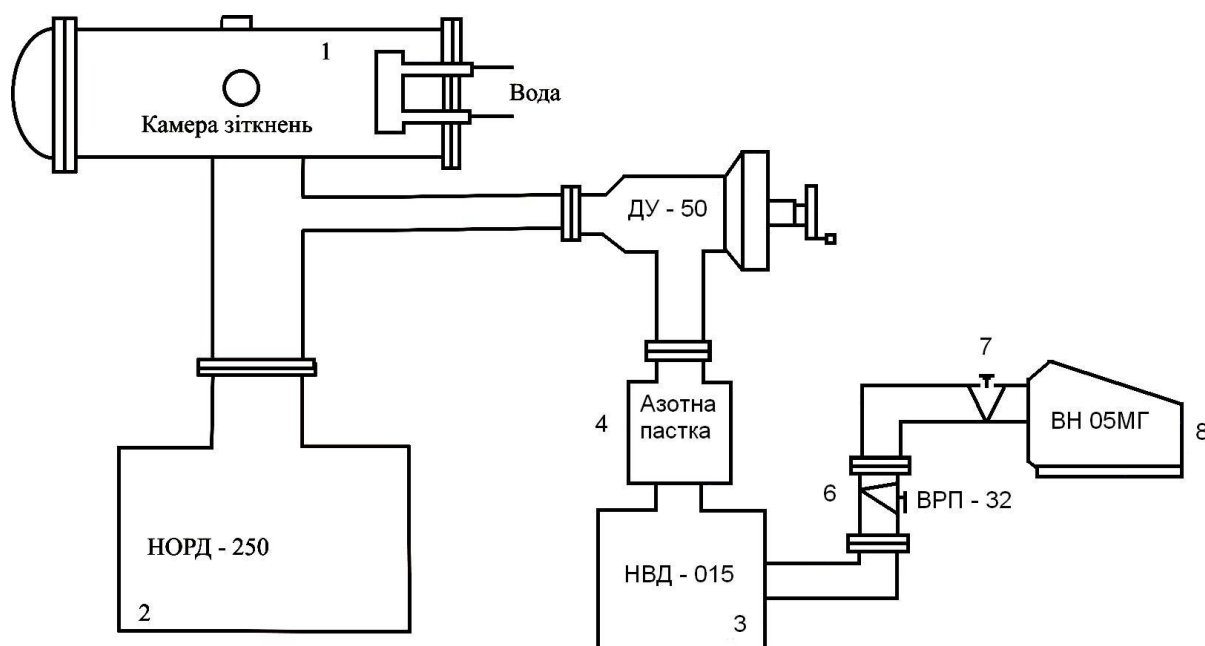


Рис.2.13. Система вакуумного помпування:

1 – камера зіткнень; 2 – помпа НОРД-250; 3 – помпа НВД-015; 4 – азотна пастка; 5 – вентиль ДУ-50; 6 – вентиль ВРП-32; 7 – вентиль ВРП-25; 8 – помпа ВН-05МГ.

Помпування камери проходило у три послідовні стадії:

На першій стадії у вакуумній камері створювалося попереднє розрідження до тиску  $1,3 \cdot 10^{-1}$  Па, яке забезпечувала механічна форвакуумна помпа ВН-05МГ послідовної дії з повітряним охолодженням.

На другій стадії вмикалася паромасляна дифузійна високовакуумна помпа НВД-0,15 з водяним охолодженням, робота якої дозволяла одержати тиск у камері  $\sim 10^{-3}$  Па. Щоб запобігти попаданню парів масла у вакуумну камеру, вхід і вихід помпи обладнувалися відповідно азотною та цеолітовою пастками.

При досягненні у камері тиску  $\sim 10^{-3}$  Па розпочиналася третя стадія помпування і в дію вводилася високовакуумна магніторозрядна помпа НОРД-250. Для цього за допомогою вентилі ДУ-50 вакуумна камера перекривалася

від паромасляної та механічної pomp. В кінці третього етапу помпування у вакуумній камері встановлювався робочий тиск  $\sim 10^{-6}$  Па, при якому і проводилися експерименти. Для контролю та вимірювання вакууму використовувались манометричні датчики ПМИ-2, ПМИ-27 та ПМТ разом з вакууметрами ВІ-14 та ВІТ-1А.

Час помпування вакуумної камери разом з її внутрішнім прогрівом, який передував етапу отримання молекулярного пучка, становив не менше 40 год. Після цього тиск у камері знижувався до  $1 \cdot 10^{-6}$  Па, що було необхідною умовою для проведення експериментів.

## 2.7. Характеристика досліджуваних об'єктів

Препаратами для досліджень були вибрані важливі складові генетичних макромолекул НК – азотисті основи аденін та гуанін. Нуклеїнові кислоти – це особливий клас високомолекулярних сполук, які виконують функції збереження й передачі генетичної інформації, визначають вид, форму і склад живої тканини та її функції. У природі існують два типи нуклеїнових кислот – дезоксирибонуклеїнова кислота (ДНК) і рибонуклеїнова кислота (РНК). В свою чергу ці кислоти складаються з великої кількості мономерів-мононуклеотидів, тобто є полімерами нуклеотидів (полінуклеотидами). Полінуклеотиди утворені трьома компонентами: азотовмісною циклічною сполукою – пуриною чи піримідиною основою (основами їх називають тому, що вони здатні приєднувати  $H^+$ ), вуглеводами (пентозами) та фосфорною кислотою. Похідними піримідинової основи являються цитозин, тимін, урацил, а похідними пуринової – аденін та гуанін.

Аденін (6-амінопурин,  $C_5H_5N_5$ ) – похідна пурину, одна з двох пуринових основ, які беруть участь в утворенні НК ДНК та РНК. У ДНК, аденін зв'язується з тиміном через два водневі зв'язки, що допомагає стабілізувати структуру НК. У РНК, аденін зв'язується з урацилом. Аденін формує декілька таутомерів, речовин, які можуть бути швидко перетворені одна в одну і часто вважаються еквівалентними. Аденін формує аденозин, коли зв'язується з

рибозою, і дезоксиаденозин, коли зв'язується з дезоксирибозою. Він також формує аденозин-трифосфат (АТФ), нуклеотид, який має три фосфатні групи, додані до аденозину. АТФ використовується в клітинному метаболізмі як один з основних носіїв передачі хімічної енергії між хімічними реакціями. У старій літературі аденін іноді називається вітаміном В<sub>4</sub>. Проте, в сучасній літературі, він більше не розглядається частиною вітаміну В.

Аденін – безбарвні кристали, які плавляться при температурі 630 – 640 К. Володіє характерним максимумом поглинання ( $\lambda_{\text{макс}}$ ) при 266 нм (рН = 7). Молекулярна вага 135,14 г/моль. При взаємодії з азотною кислотою аденін втрачає аміногрупу, перетворюючись на гіпоксантин (6-оксипуринов). У водних розчинах кристалізується в кристалогідрат з трьома молекулами води. Слабо розчинний у воді, з пониженням температури води розчинність аденіну в ній падає. Погано розчинний у спирті, в хлороформі, ефірі. Розчинний у кислотах і лугах.

Гуанін (2-аміно-6-оксопурин, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub>O) – друга пуринова основа, яка бере участь в утворенні НК ДНК та РНК. Зв'язується з цитозином через три водневі зв'язки, що допомагає стабілізувати структуру НК.

Гуанін – безбарвний, аморфний кристалічний порошок, температура плавлення якого становить 635 К, в лужному і кислому середовищах має по два максимуми поглинання в ультрафіолетовому спектрі: при 275 і 248 нм (рН = 2) і 246 и 273 нм (рН = 11) та існує в двох таутомерних формах – кето- і фенольній формі. Гуанін гідролізується під дією сильних кислот до гліцину, аміаку, карбону діоксиду і карбону монооксиду, взаємодіє з кислотами і основами з утворенням солей. При взаємодії гуаніну з азотною кислотою утворюється ксантин.

Гуанін швидше окислюється ніж аденін, а також є добре розчинний в кислотах і лугах, погано розчинний в ефірах, спиртах, аміачних і нейтральних розчинах, практично нерозчинний у воді.

Препарати, досліджуваних у роботі молекул, виготовлені фірмою Sigma-Aldrich ltd (Німеччина). Хімічна чистота зразків становила 99,9 %. Згідно

правил виробника, препарати зберігались в упаковці фірми при температурі  $\sim 275$  К. На вигляд ці препарати представляли собою білу порошкоподібну речовину. Структурні формули об'єктів досліджень приведені на рис. 2.14.

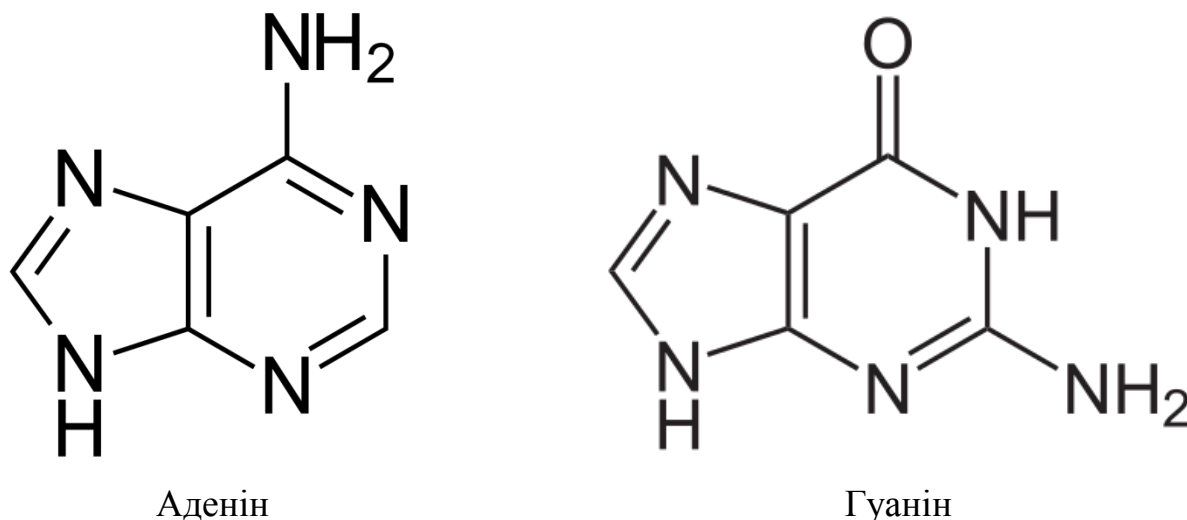


Рис. 2.14. Структурні формули молекул азотистих основ НК – аденіну та гуаніну.

Приведені вище температури плавлення визначалися для нейтральних розчинів цих препаратів при нормальному атмосферному тиску. В умовах високого вакууму можлива часткова або навіть повна фрагментація молекул і при менших температурах. На жаль, в літературі немає відомостей про дослідження цих явищ. Такий стан спонукав нас провести серію додаткових експериментів з метою визначення діапазону температур, в якому фрагментація препаратів відсутня.

У всіх експериментах серії, для кожного препарату, ми вимірювали: енергетичну залежність повного перерізу утворення позитивних іонів; мас-спектр іонів; спектр поглинання лужного розчину. Кожна серія таких контрольних експериментів мала такі складові:

1. Для кожного препарату знаходилася та мінімальна температура контейнера, при якій концентрація молекул у пучку була достатньою для проведення вимірів. Було виявлено, що для всіх препаратів така температура

суттєво не відрізняється і становить  $\sim 370$  К. При цій температурі здійснювалися виміри функцій збудження та іонізації, записувалися спектри випромінювання та мас-спектри. Після завершення експерименту, із контейнеру відбиралася невелика кількість препарату ( $\sim 10^{-2}$  г) для приготування лужного розчину. Ще один лужний розчин препарату готувався на основі конденсату молекулярного пучка. Для вказаних розчинів записувалися спектри поглинання в ультрафіолетовій області спектру і аналізувалася їх узгодженість з літературними даними.

2. В кожному із наступних експериментів температура контейнеру підіймалася на 10 К і проводилися такі ж виміри як і в п. 1. Результати виконаних експериментів показали, що, починаючи з температур 420 К, вид функцій іонізації та мас-спектрів починають змінюватися. Зокрема, максимуми функцій іонізації зсуваються в область більших енергій, а лінії мас-спектрів, які відповідають молекулярним іонам, зменшують свою інтенсивність. Помітні зміни в спектрах поглинання лужних розчинів препаратів, які проявилися у зменшенні максимумів спектрів поглинання, почали спостерігатися при температурах контейнера, більших 430 К.

Отримані результати дають нам підставу зробити висновок про те, що, починаючи з температур 420 К, в молекулах починається температурна фрагментація.

## **2.8. Контрольні виміри та похибки експерименту**

Надійні вимірювання основних характеристик процесів електронної іонізації та збудження молекул стають можливими лише в разі виконання певних умов та у врахуванні і мінімізації різних спотворюючих факторів. Дана вимога була врахована в контрольних експериментах, які передували основним вимірам. В цих експериментах були досліджені та проаналізовані: незмінність структури молекул препаратів при їх нагріві; рівень стабільності геометричної

форми електронного пучка при зміні енергії електронів; спосіб калібрування енергетичної шкали електронів пучка; вплив вторинної електронної емісії із електродів електронної гармати; заданий рівень інтенсивності молекулярного пучка на протязі часу вимірювань та вимірювання його концентрації; дотримання умов однократності зіткнень.

Незмінність молекулярної структури препаратів при їх нагріві у джерелі молекулярного пучка гарантувалась тим фактом, що максимальна температура контейнера з препаратами в процесі вимірювань не перевищувала 420 К, яка є нижчою за температури їх фрагментації.

Стабільність геометричної форми пучка електронів була забезпечена завдяки повздовжньому магнітному полю.

Калібровку шкали енергій електронів детально розглянуто у п. 2.1.

Вплив явища вторинно-електронної емісії з поверхонь електродів електронної гармати, в першу чергу, з електродів  $A_0$  і F (див. рис. 2.1) був зведений до мінімального рівня наступним чином. Конструкція приймача пучка електронів представляла собою протяжний порожнистий циліндр, який мав позитивний потенціал відносно електроду гармати  $A_0$ . Площа отвору в охоронному електроді  $A_0$  значно перевищувала площу перерізу пучка електронів, а сама діафрагма закривалася сіткою з прозорістю 95%.

Заданий рівень інтенсивності молекулярного пучка на протязі всього часу вимірювань був забезпечений завдяки високостабілізованому джерелом живлення джерела пучка, а контроль рівня інтенсивності проводився протягом всього експерименту шляхом реєстрації іонного струму. Відхилення сили іонного струму від його середніх значень не перевищувало 5%.

Необхідною умовою однократності зіткнень є додержання в умовах експериментів лінійних залежностей виходу продуктів реакцій (позитивні та негативні іони, фотони) при зміні сили струму електронного пучка та концентрації молекул [8]. У контрольних дослідах нами було однозначно показано, що вказані вище лінійні залежності з похибкою 5% спостерігаються для концентрацій молекул  $(1 \div 10) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$  і струмів пучка електронів

$(2 \div 8) \cdot 10^{-5}$  А. Всі виміри проводилися у межах вказаних значень струмів і концентрацій.

В цілому, коректність використаних методик вимірювань, встановлювалася шляхом співставлення наших вимірів енергетичних залежностей перерізів збудження (функцій збудження) та іонізації з надійними літературними даними інших авторів [61, 62] (див. рис. 2.15, рис. 2.16). Видно, що таке співставлення приведених даних є цілком задовільне з чого випливає висновок про високу надійність використаних нами методик вимірів.

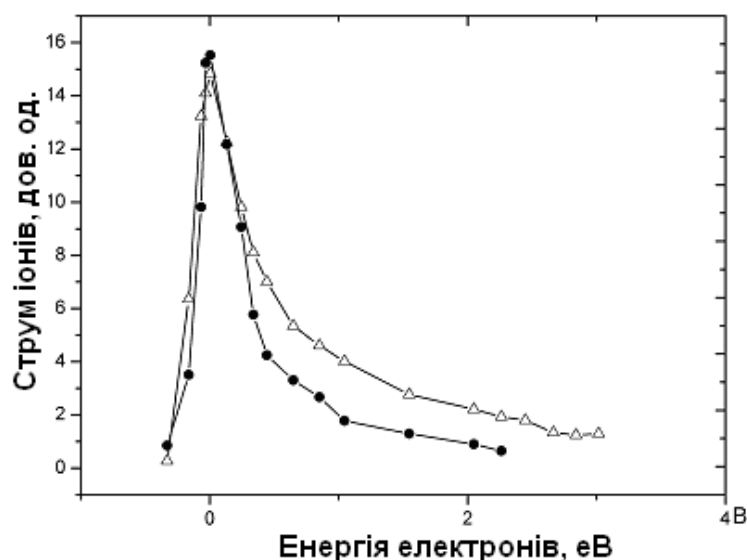


Рис. 2.15. Струм іонів  $SF_6^-$  при зіткненнях повільних електронів з нейтральними молекулами  $SF_6$

● – дані дослідження [61]; Δ – результат даної роботи.

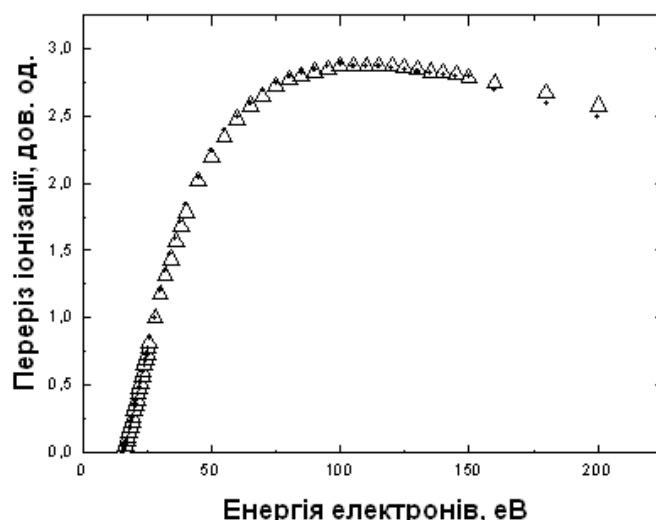


Рис. 2.16. Енергетична залежність повного перерізу іонізації молекули  $N_2$

● – результат дослідження [62]; Δ – результат даної роботи.



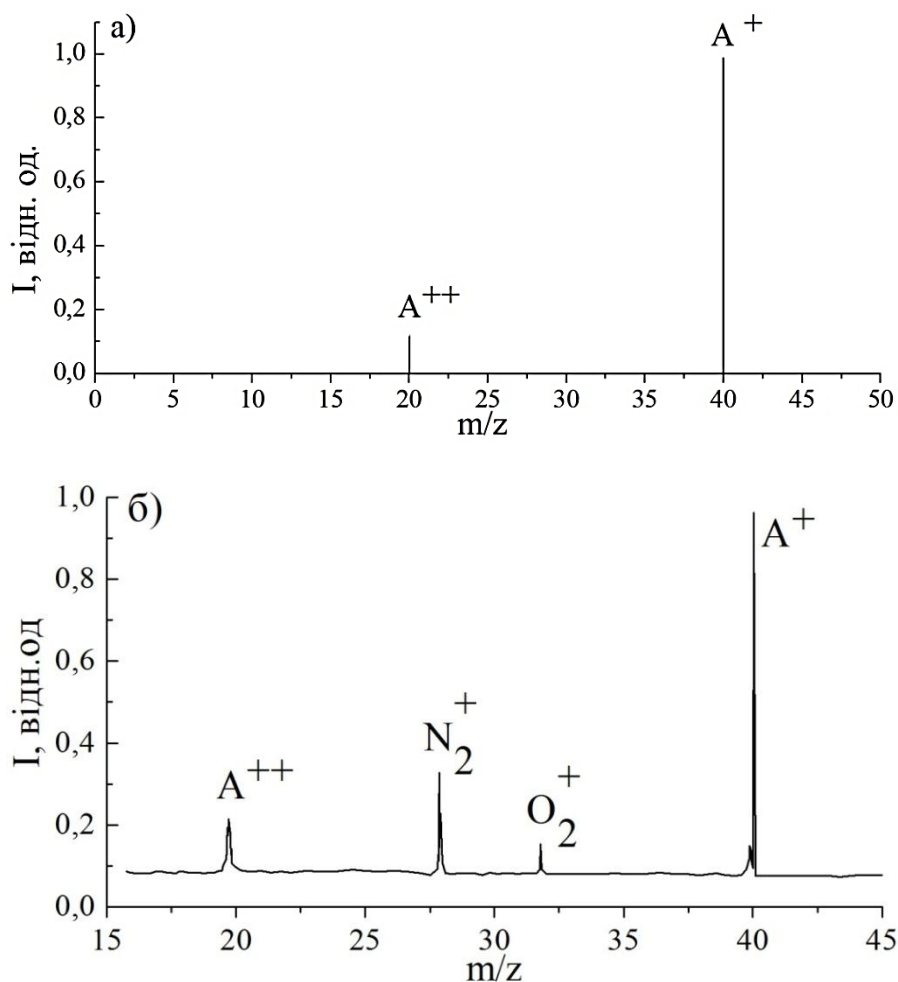


Рис. 2.17. Мас-спектри аргону при енергії електронів 95 еВ:

а) – результат дослідження [63]; б) – результат даної роботи, отриманий на мас-спектрометрі МІ – 1201.

Коректність мас-спектрометричних вимірів визначалася рівнем узгодженості мас-спектрів реперного хімічного елементу, отриманих нами на приладі МІ-120, з літературними даними [63]. Як видно із рис. 2.17, одержані нами дані для ліній однозарядного та двозарядного іонів аргону добре узгоджуються з відомими даними [63].

Величини експериментальних похибок ( $\Delta x$ ) визначалися шляхом обчислення середньоквадратичної помилки ( $\Delta S_n$ ) результату серії п'яти вимірів за методиками [64, 65].

$$\Delta x = \Delta S_n \cdot t_{0.9} \quad (2.7)$$

де  $t_{0.9}$  – коефіцієнт Стюдента для надійності 0.9.

Відносна похибка, яка визначається виразом  $\Delta y = 100\% \cdot \Delta x/x$ , становила: для енергетичних залежностей перерізів іонізації  $\sim 9\%$ ; для абсолютних величин перерізів іонізації  $\sim 21\%$ ; для ординат мас-спектрів  $\sim 10-15\%$ . Вказана похибка у припороговій області зростала в 1,5-2 разів внаслідок малих величин корисних сигналів.

## 2.9. Висновки до розділу 2

1. Створено експериментальні установки для комплексних досліджень процесів збудження та утворення позитивних іонів електронним ударом молекул азотистих основ НК в умовах однократних зіткнень. Їх можливості включають: запис спектрів випромінювання; вимірювання оптичних функцій збудження та визначення порогових енергій збудження молекулярних смуг; вимірювання мас-спектрів позитивних іонів молекул; визначення повних та парціальних перерізів утворення позитивних іонів для широкого класу молекул; визначення порогових енергій іонізації молекул. Детально описані основні вузли експериментальної установки.

2. Розроблені оригінальні методики отримання молекулярних пучків і визначення їх концентрацій та встановлено діапазон температур, в якому відсутня термічна фрагментація молекул аденіну та гуаніну.

3. Проведені контрольні дослідження: з визначення енергетичних залежностей ефективних перерізів іонізації молекул  $N_2$  та  $SF_6$ ; з вимірювання мас-спектру аргону. Отримані результати показали задовільну узгодженість з відомими літературними даними. Детально проаналізовані та визначені оптимальні умови проведення експериментів.

4. Технічні характеристики експериментальних установок, використаних методик та умов проведення досліджень, результати контрольних дослідів забезпечують високу надійність отриманих результатів.

## РОЗДІЛ 3

### РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ІОНІЗАЦІЇ МОЛЕКУЛ АДЕНІНУ ТА ГУАНІНУ ЕЛЕКТРОННИМ УДАРОМ

#### 3.1. Особливості процесів іонізації молекул електронним ударом

Розглянемо якісно утворення позитивно заряджених іонів молекул. Згідно принципу Франка-Кондона, при електронних переходах у молекулі віддаль між ядрами і швидкість відносного руху ядер змінюються в незначній мірі, оскільки переходи відбуваються настільки швидко, що ядра не встигають зміститися на значну віддаль [66]. Це призводить до суттєвих обмежень для електронних переходів, які залежать від форми кривих потенціальних енергій початкового і кінцевого станів. Такі переходи можна аналізувати за допомогою поверхонь потенціальної енергії, що взагалі то складно. Тому для спрощення розглянемо двохатомну молекулу. При цьому поверхні потенціальної енергії замінюються кривими потенціальної енергії – енергії одного атома в полі іншого, або ж кривих енергії взаємодії, як це показано на рис. 3.1, який ілюструє переходи з основного стану молекули АВ в різні іонізовані стани.

У трьох випадках, показаних на рис. 3.1, крива 1 демонструє потенціальну енергію основного електронного стану нейтральної молекули АВ, а криві 2а, 2б, 2в – три різні можливі криві потенціальної енергії молекулярного іону  $AB^+$ . Переходи типу а приводять до стабільного стану іона  $AB^+$ , переходи типу б – або до стабільного іона, або до дисоціації на нейтральний атом і атомарний іон, що мають кінетичну енергію  $E_c$  в межах від 0 до декількох еВ. Переходи типу в приводять до дисоціації на нейтральний атом і атомарний іон з кінетичною енергією між  $E_d$  і  $E_c$ .

Енергія іонізації молекули може бути визначена як різниця значень енергій основних станів молекули та молекулярного іону. Проте, це визначення не дає можливості встановити ніякого простого співвідношення, за допомогою

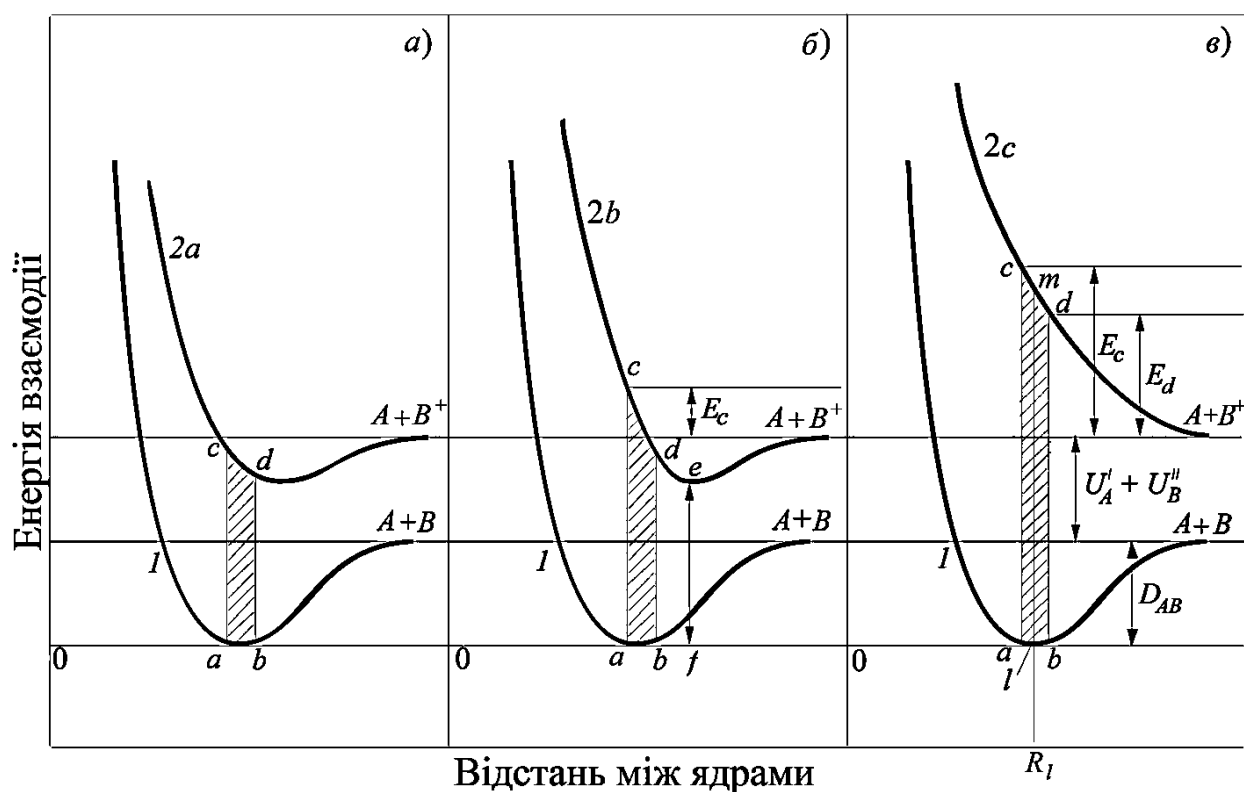


Рис. 3.1. Криві потенціальної енергії, які ілюструють три можливі випадки утворення позитивно зарядженого молекулярного іону із молекули AB [66].

якого можна визначити енергію, необхідну для того, щоб з нейтральної молекули утворився іон. Міллікен ввів поняття вертикальної енергії іонізації, яке виявилось дуже корисним. Вертикальна енергія іонізації – це мінімальна енергія, необхідна для виривання електрона з молекули, що знаходиться в основному стані, без зміни відстані між ядрами (припускаючи, що верхній стан відповідає іону  $AB^+$ , з рис. 3.1 випливає, що вертикальна енергія іонізації зображується відрізком  $bd$  у всіх трьох випадках). Відповідно до принципу Франка-Кондона, це цілком природно для будь-якого реального переходу. Так як для молекули, що знаходиться в основному стані, і молекулярного іону рівноважні відстані між ядрами не збігаються, то зрозуміло, що вертикальна енергія іонізації вже не буде різницею енергій основного станів молекули і молекулярного іона (див. рис. 3.1, б відрізок  $bd$  є вертикальною енергією іонізації, а  $ef$  – різниця енергій основних станів.) [66]. Відрізок  $ef$  називається адіабатною енергією іонізації і визначається як енергія, яка необхідна для

виривання електрона з молекули в основному стані, з утворенням молекулярного іону, також в основному стані. Не слід забувати, що такий опис є лише наближеним, хоч і дуже корисним, і тому не вичерпує всіх можливих переходів, як, наприклад, іонізація молекули при поглинанні нею енергії, меншої, ніж вертикальна енергія іонізації. Імовірність такого процесу мала, але все таки можлива. Перехід із  $b$  в  $e$  (див. рис. 3.1 (б)) теоретично можливий, але імовірність його також дуже мала. Це може привести до деякої невизначеності в значеннях іонізаційних потенціалів молекули, які залежать від чутливості реєструючих приладів. Проте, зважаючи на той факт, що імовірність знайти ядра на віддалі, яка відповідає точці  $f$  мала, тому імовірність іонізації при енергії меншій, ніж вертикальний іонізаційний потенціал, виявляється незначною.

### **3.2. Мас-спектрометричні дослідження молекул аденіну та гуаніну в газовій фазі електронним ударом**

Мас-спектри аденіну і гуаніну при енергії бомбардуючих електронів 95 eV наведені на рис. 3.2 і 3.3, де по осі абсцис показано відношення  $m/z$  в системі атомних одиниць, а по осі ординат – іонний струм в довільних одиницях. У загальних рисах отримані нами спектри подібні до спектрів, наведеними в роботах [33, 52, 54] (аденін) і [33, 67] (гуанін), але є деякі відмінності. Це стосується, перш за все, розподілу інтенсивності ліній в мас-спектрах, а також кількості ліній. Вказані відмінності, скоріш за все, обумовлені, в першу чергу, різними процесами утворення молекулярних іонів в збуджених станах. Так, в роботі [33] іони утворюються електронним ударом, в роботах [52, 67] – фотоіонізацією, а в роботі [54] – в процесі захоплення багатозарядними іонами  $Ag^{6+}$  певного числа електронів від молекул аденіну. Слід враховувати також відмінності в температурах, до яких нагрівалися досліджувані препарати в процесі дослідження.

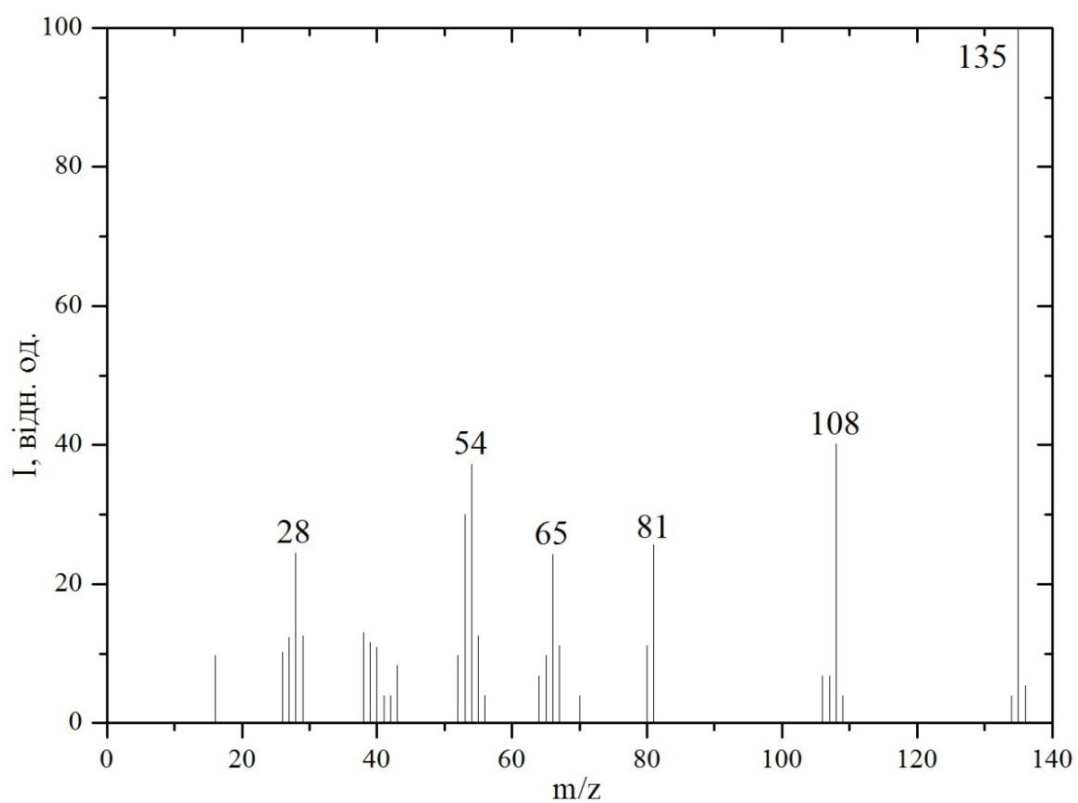


Рис. 3.2. Мас-спектр аденіну при енергії електронів 95 еВ [68].

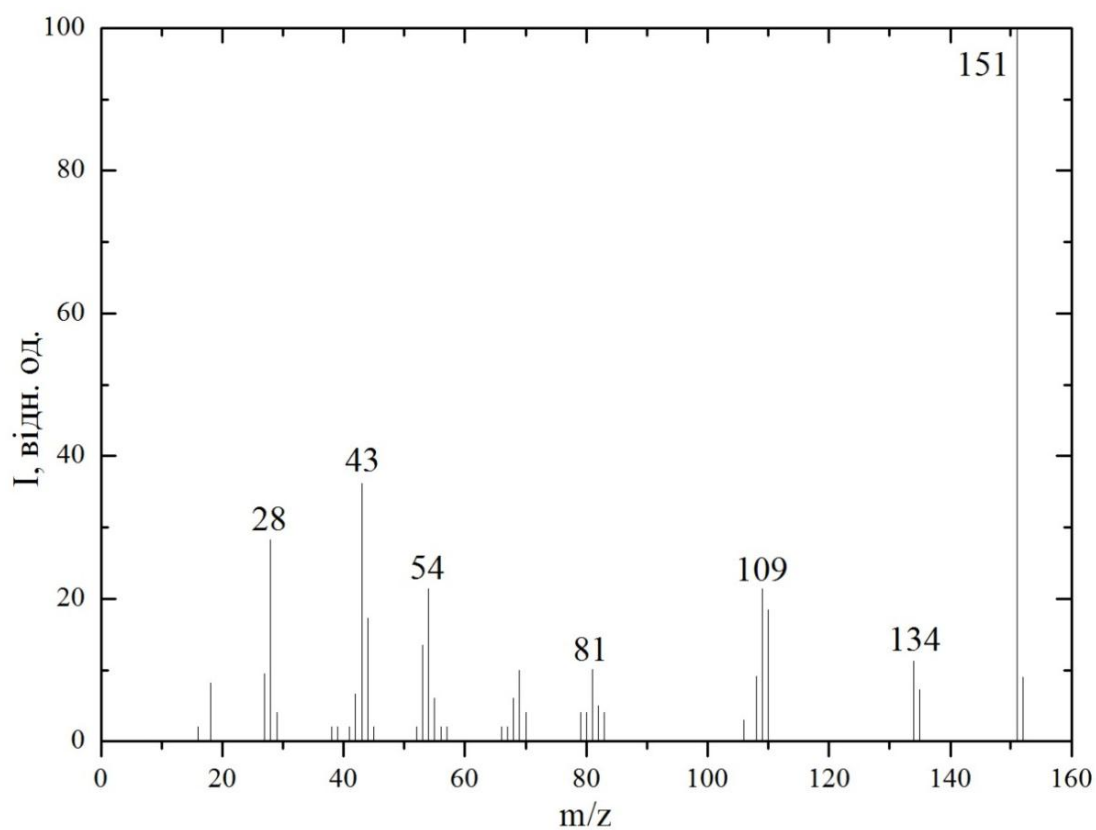


Рис. 3.3. Мас-спектр гуаніну при енергії електронів 95 еВ [68].

Загальною ознакою представлених мас-спектрів є: 1) наявність інтенсивних ліній, які відповідають однозарядним молекулярним іонам (лінія  $m/z = 135$  – для аденіну, лінія  $m/z = 151$  – для гуаніну); 2) наявність великої кількості ліній різної інтенсивності, які є проявом процесів дисоціативної іонізації; 3) відсутність ліній двозарядних молекулярних іонів; 4) відсутність іонів димерних і тримерних молекулярних сполук.

### 3.3. Повні перерізи утворення позитивних іонів аденіну та гуаніну

Результати експериментальних досліджень 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 еВ представлені на рис. 3.4 та 3.5, де по осі ординат відкладено переріз іонізації в  $\text{см}^2$ , а по осі абсцис – енергія іонізуючих електронів в електрон-вольтах (еВ).

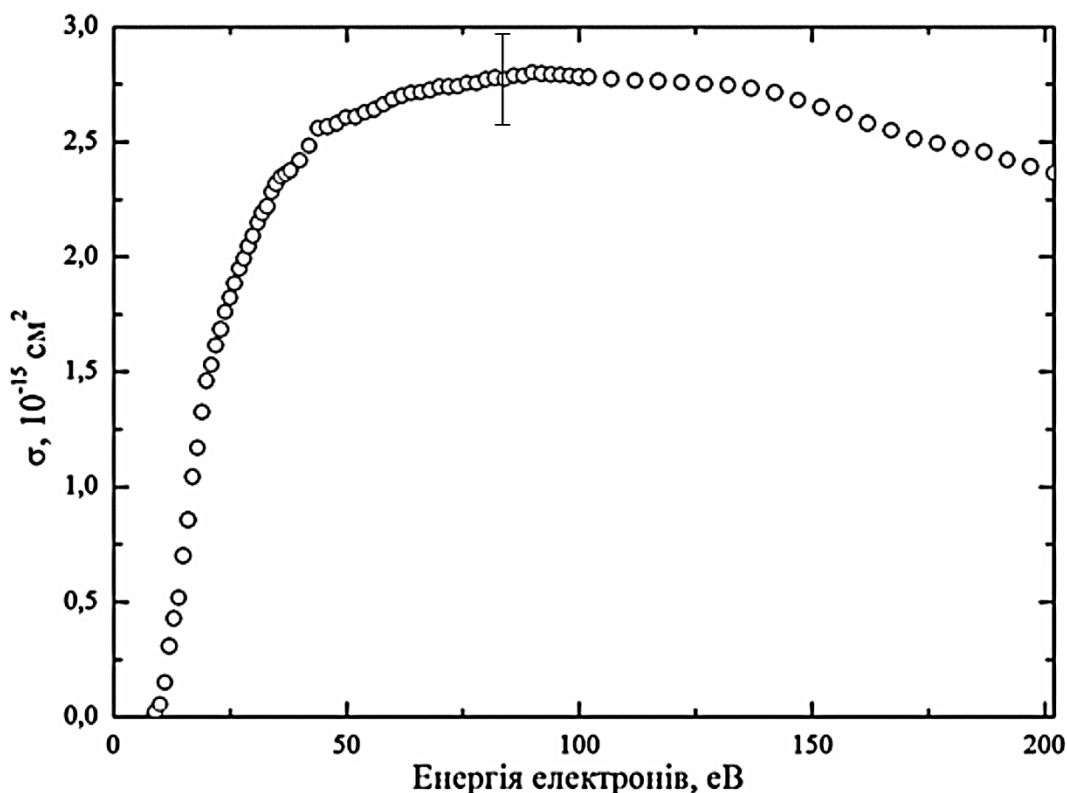


Рис. 3.4. Залежність абсолютної величини повного перерізу утворення позитивних іонів аденіну від енергії електронів [69].

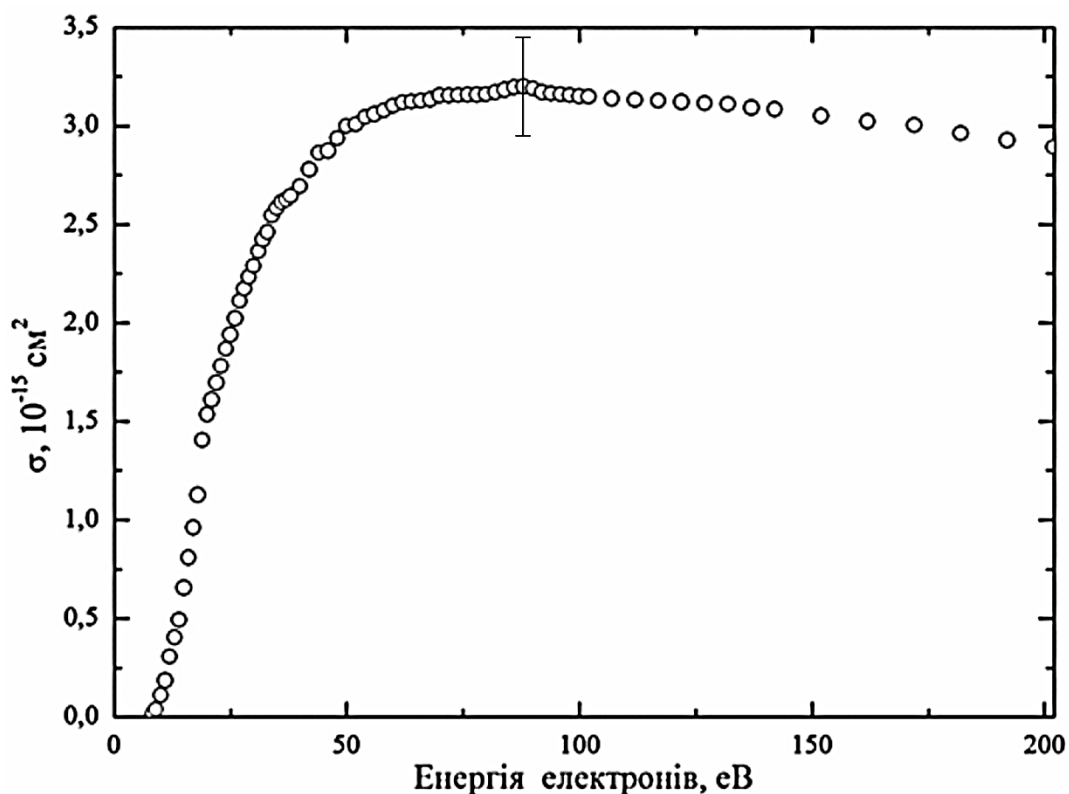


Рис. 3.5. Залежність абсолютної величини повного перерізу утворення позитивних іонів гуаніну від енергії електронів [69].

Як видно з рис. 3.4 і 3.5, функції повної іонізації зазначених молекул після припорогового зростання є досить пологими зі слабо вираженими особливостями і з широкими максимумами в діапазоні енергій електронів від 85 до 95 еВ. Зокрема, максимальне значення перерізу іонізації аденіну досягається при енергії 90 еВ і дорівнює  $(2,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ . Для гуаніну максимальне значення перерізу іонізації відповідає  $(3,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$  і спостерігається при енергії 88 еВ. Виміряний нами енергетичний поріг іонізації для аденіну становить  $(8,8 \pm 0,2) \text{ еВ}$ , для гуаніну –  $(8,3 \pm 0,2) \text{ еВ}$ , що в межах похибок експериментів непогано корелює з даними інших авторів (табл. 3.1 і 3.2).

Переріз утворення позитивних іонів, визначених в даній роботі, мають зміст повних перерізів, тобто включають в себе утворення іонів як вихідних молекул (переріз молекулярних іонів), так і їх фрагментів (так звані, парціальні перерізи). На кривих іонізації помітна структура у вигляді зломів, яка



зумовлена, на нашу думку, вкладом від процесів утворення молекулярних іонів та дисоціативної іонізації.

Таблиця 3.1

## Потенціал іонізації молекул аденіну

Потенціал іонізації, еВ	Метод	Література
$8,8 \pm 0,2$	Електронний удар	Наші дані
$8,0 \pm 0,2$	Електронний удар	[35]
8,48	ФЕС	[70]
$8,44 \pm 0,03$	Фотоіонізація	[71]
7,98	Теоретичні розрахунки	Наші дані
8,44	Теоретичні розрахунки	[48]

Таблиця 3.2

## Потенціал іонізації молекул гуаніну

Потенціал іонізації, еВ	Метод	Література
$8,3 \pm 0,2$	Електронний удар	Наші дані
$8,24 \pm 0,03$	Фотоіонізація	[71]
$8,1 \pm 0,2$	Електронний удар	[72]
7,52	Теоретичні розрахунки	Наші дані
8,24	Теоретичні розрахунки	[48]

Важливим є аналіз ступеню узгодженості отриманих нами величин повних перерізів іонізації молекул аденіну та гуаніну з результатами відомих в літературі досліджень. На рис. 3.6 приведені абсолютні величини повних перерізів іонізації та їх енергетичні залежності для молекул аденіну та гуаніну, які були отримані в різних дослідженнях. Результати досліджень, за виключенням роботи [35, 41], отримані теоретичними методами, виконаними в першому борнівському наближенні [48] і в наближенні ВЕВ-моделі [43].

Роботи [35, 41] є експериментальними дослідженнями, але абсолютна величина повного перерізу іонізації отримана шляхом нормування даних експерименту на теоретичний розрахунок. Підкреслимо, що наша робота єдина, в якій абсолютні величини повних перерізів іонізації для аденіну та гуаніну були визначені суто експериментальним шляхом. Аналіз даних результатів, наведених на рис. 3.6, свідчить наступне: а) енергетичні залежності перерізів

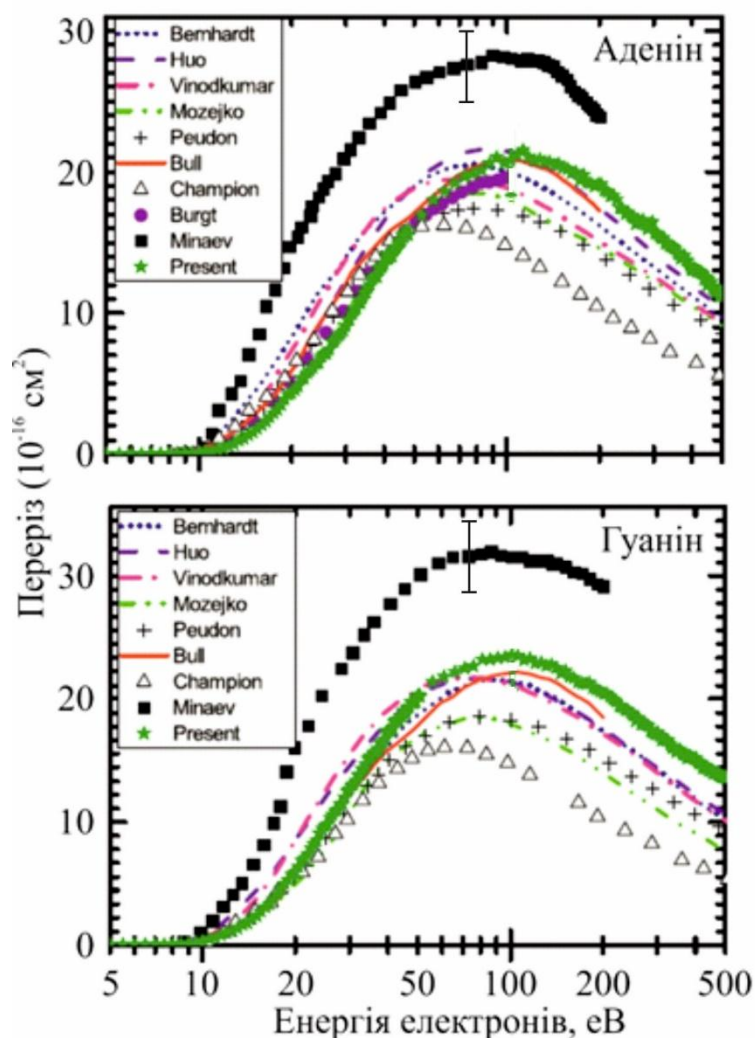


Рис. 3.6. Повний переріз іонізації молекул аденіну та гуаніну [41]

..... – теоретичний розрахунок [42];    - · - теоретичний розрахунок [47];  
 - · - теоретичний розрахунок [43];    Δ – теоретичний розрахунок [48];  
 + + – теоретичний розрахунок [44];    ● – експеримент. визначення [35];  
 ——— – теоретичний розрахунок [45];    ■ – експеримент. визначення [69];  
 - - - теоретичний розрахунок [46];    ★ – експеримент. визначення [41]

іонізації досліджуваних молекул, які отримані в даній роботі і в приведених літературних дослідженнях, добре узгоджуються між собою; б) дані теоретичних розрахунків узгоджуються між собою в межах 40% – 50%; в) експериментальні результати нашої роботи узгоджуються з результатами різних теоретичних розрахунків в межах 30% – 100%. Принциповим положенням слід вважати те, що результати наших експериментів не суперечать теоретичним розрахункам і можуть служити стимулом для подальшого удосконалення теоретичних методів розрахунків перерізів іонізації.

### 3.4. Парціальні перерізи утворення позитивних іонів аденіну та гуаніну та шляхи їх утворення

Отримані дані про повні перерізи іонізації молекул аденіну і гуаніну, а також їх мас-спектри дозволили визначити парціальні перерізи утворення іонів найбільш ймовірних фрагментів цих молекул при енергії бомбардуючих електронів 95 еВ і представлено в табл. 3.3 і 3.4, де  $m/z$  – маса молекулярного фрагмента в атомних одиницях маси,  $\sigma$  – величина перерізів утворення іонних фрагментів молекул. Абсолютні величини парціальних перерізів іонізації визначалися шляхом їх нормування на абсолютні величини повних перерізів іонізації наступним чином. Сумарний струм утворених іонів дорівнює:

$$i_{\Sigma} = i_1 + i_2 + \dots + i_n, \quad (3.1)$$

де  $i_{\Sigma}$  – сумарний іонний струм,  $i_n$  – іонний струм певного фрагменту.

З іншої сторони:

$$i_{\Sigma} = i_e n \sigma_{\Sigma} l, \quad (3.2)$$

$$i_n = i_e n \sigma_n l, \quad (3.3)$$

де  $i_e$  – струм електронів,  $n$  – концентрація молекул в області перетину електронного та молекулярного пучків,  $l$  – шлях електронів в молекулярному пучку,  $\sigma_{\Sigma}$  та  $\sigma_n$  – повний та парціальний переріз іонізації, відповідно.

Таким чином, з вищенаведеного слідує, що

$$\sigma_n = \sigma_{\Sigma} i_n / i_{\Sigma}. \quad (3.4)$$

Таблиця 3.3

Абсолютні величини перерізів утворення позитивних іонів молекул аденіну та їх фрагментів при енергії електронів 95 еВ

m/z, а.о.м.	Іонний фрагмент	$\sigma$ , $10^{-15} \text{ см}^2$
27	$\text{CHN}^+$	0,07
28	$\text{CH}_2\text{N}^+$	0,15
29	$\text{CH}_3\text{N}^+$	0,06
38	$\text{C}_2\text{N}^+$	0,08
39	$\text{C}_2\text{HN}^+$	0,07
40	$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}^+$ , $\text{CN}_2^+$	0,07
41	$\text{CHN}_2^+$	0,02
42	$\text{CH}_2\text{N}_2^+$	0,035
43	$\text{CH}_3\text{N}_2^+$	0,07
52	$\text{C}_2\text{N}_2^+$	0,05
53	$\text{C}_2\text{HN}_2^+$	0,18
54	$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2^+$	0,23
55	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2^+$	0,08
64	$\text{C}_3\text{N}_2^+$	0,035
65	$\text{C}_3\text{HN}_2^+$	0,05
66	$\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2^+$	0,14
67	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2^+$	0,07
70	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_3^+$	0,035
80	$\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3^+$	0,07
81	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3^+$	0,16
106	$\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_4^+$	0,04
107	$\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_4^+$	0,035
108	$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4^+$	0,25
134	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_5^+$	0,02
135	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5^+$	0,7
136	—	0,03

Таблиця 3.4

Абсолютні величини перерізів утворення позитивних іонів молекул гуаніну та їх фрагментів при енергії електронів 95 еВ

m/z, а.о.м.	Іонний фрагмент	$\sigma$ , $10^{-15}$ см <sup>2</sup>
27	CHN <sup>+</sup>	0,08
28	CO <sup>+</sup> , CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	0,23
42	CNO <sup>+</sup>	0,08
43	CH <sub>3</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> , CHNO <sup>+</sup>	0,33
44	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> , CH <sub>2</sub> NO <sup>+</sup>	0,17
53	C <sub>2</sub> HN <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0,12
54	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0,2
55	C <sub>2</sub> HNO <sup>+</sup>	0,05
68	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0,04
69	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0,08
81	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0,08
82	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,07
108	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	0,07
109	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	0,21
110	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	0,16
134	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>5</sub> <sup>+</sup>	0,09
135	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub> <sup>+</sup>	0,06
151	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub> O <sup>+</sup>	1,01
152	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub> O <sup>+</sup>	0,07

Враховуючи, що іонний струм пропорційний площі перерізу, отримаємо

$$\sigma_n = \sigma_{\Sigma} S_n / \Sigma S_i, \quad (3.5)$$

де  $S_n$  – площа  $n$ -го піку в мас-спектрі,  $\Sigma S_i$  – сумарна площа всіх піків в мас-спектрі.

Аналіз таблиць 3.3 і 3.4 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 важливим для таких складних органічних молекул, як аденін і гуанін, коли найбільший парціальний переріз іонізації характеризує утворення молекулярного іона. Як відомо, багато складних молекул не мають стійких молекулярних іонів [73]. 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 8.0.8 та представлені в таблицях 3.5 та 3.6. Нумерація атомів представлена на рис. 3.6. 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.

HyperChem – комплексний програмний продукт, призначений для завдань квантово-механічного моделювання атомних структур. Він включає в себе програми, що реалізують методи молекулярної механіки, квантової хімії та молекулярної динаміки. Силкові поля, які можуть використовуватися в HyperChem – це MM+ (на базі MM2), Amber, OPLS і BIO+ (на базі CHARMM). Реалізовано напівемпіричні методи: розширений метод Хюккеля, CNDO, INDO, MINDO/3, MNDO, AM1, PM3, ZINDO/1, ZINDO/S. Представлені неемпіричні методи розрахунку і методи функціонала густини.

Таблиця 3.5

Оптимізовані довжини зв'язків (в ангстремах) для молекули та іону аденіну, розраховані методом AM1 та DFT ( $\Delta R$  – різниця довжин зв'язків іона ( $M^+$ ) та нейтральної ( $M$ ) молекули аденіну)

Зв'язок	$C_5H_5N_5$ (M)		$C_5H_5N_5^+$ ( $M^+$ )		$\Delta R$ ( $M^+ - M$ )	
	AM1	DFT	AM1	DFT	AM1	DFT
N10–C6	1,368	1,355	1,340	1,328	– 0,028	– 0,027
C6–C5	1,437	1,411	1,461	1,429	0,024	0,018
C5–N7	1,402	1,400	1,356	1,356	– 0,046	– 0,044
N7–C8	1,342	1,326	1,391	1,365	0,049	0,039
C8–N9	1,413	1,393	1,380	1,364	– 0,033	– 0,029
N9–C4	1,399	1,384	1,422	1,395	0,023	0,011
C4–C5	1,459	1,404	1,503	1,433	0,044	0,029
C4–N3	1,368	1,350	1,327	1,317	– 0,041	– 0,033
N3–C2	1,353	1,351	1,401	1,400	0,048	0,049
C2–N1	1,360	1,355	1,329	1,327	– 0,031	– 0,028
N1–C6	1,376	1,360	1,402	1,379	0,026	0,019

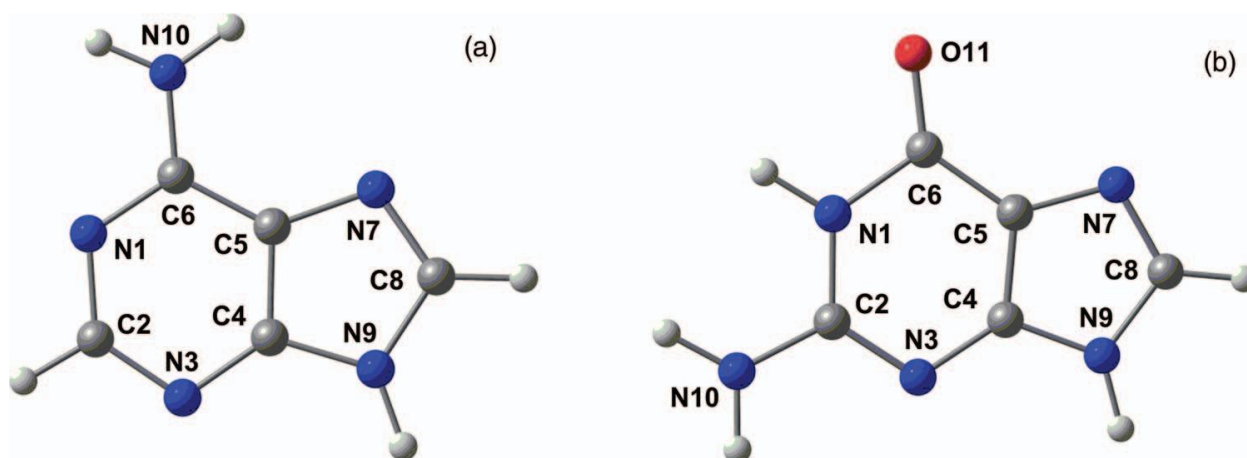


Рис. 3.6. Оптимізована структура та нумерація атомів у молекулах аденіну (a) та гуаніну (b)

Таблиця 3.6

Оптимізовані довжини зв'язків (в ангстремах) для молекули та іону гуаніну, розраховані методом AM1 та DFT ( $\Delta R$  – різниця довжин зв'язків іона ( $M^+$ ) та нейтральної ( $M$ ) молекули гуаніну)

Зв'язок	$C_5H_5N_5O$ (M)		$C_5H_5N_5O^+$ ( $M^+$ )		$\Delta R$ ( $M^+ - M$ )	
	AM1	DFT	AM1	DFT	AM1	DFT
O11–C6	1,239	1,243	1,229	1,232	– 0,010	– 0,011
C6–C5	1,448	1,433	1,464	1,447	0,016	0,014
C5–N7	1,396	1,397	1,353	1,352	– 0,043	– 0,045
N7–C8	1,346	1,322	1,391	1,358	0,045	0,036
C8–N9	1,414	1,398	1,388	1,379	– 0,026	– 0,019
N9–C4	1,395	1,376	1,415	1,382	0,020	0,006
C4–N3	1,383	1,365	1,333	1,322	– 0,050	– 0,043
N3–C2	1,356	1,327	1,416	1,377	0,060	0,050
C2–N10	1,412	1,365	1,362	1,333	– 0,050	– 0,032
C2–N1	1,409	1,382	1,396	1,366	– 0,013	– 0,016
N1–C6	1,423	1,444	1,429	1,445	0,006	0,001

AM1 – напівемпіричний квантово-хімічний метод, який використовує одну з параметризацій модельного гамільтоніана, запропонованого групою науковців під керівництвом М. Дьюара [74]. Параметрами служать енергія електрона на валентної орбіталі вільного атома, двухцентрові одноелектронні інтеграли, резонансні інтеграли, калібровані по теплоті утворення молекул в основному електронному стані. Методом AM1 знаходять оптимізовані геометричні конфігурації, загальну енергію молекул, електронні властивості і теплоту утворення молекули. Використовується для органічних молекул, що містять атоми хімічних елементи з головних підгруп 1 і 2 груп Періодичної



системи. Якість результатів в більшості випадків наближається до рівня розрахунків *ab initio* і перевищує метод MNDO.

Метод AM1 по суті є спеціальною параметризацією методу модифікованого нехтування двухатомного перекривання MNDO. У цьому методі всі члени розрахункових виразів виникають з розгляду перекриття двоатомних орбіталей, центрованих або на двох різних центрах або на одному атомі. У розрахунковому відношенні метод AM1 спирається на рівняння Рутаана-Холла, яке є похідним від рівнянь Рутаана-Хартрі-Фока [75].

Метод DFT (Теорія функціоналу густини) – метод розрахунку електронної структури багатоатомних систем у квантовій фізиці і хімії. Зокрема, застосовується для розрахунку електронної структури молекул і конденсованих речовин. Є одним з найбільш широко використовуваних і універсальних методів в обчислювальній фізиці та хімії. Суть методу полягає в тому, що енергія основного стану системи взаємодіючих частинок в заданому зовнішньому полі представляється як однозначний функціонал, що залежить тільки від густини цих частинок, а в основу методу лягли теореми Хоенберга-Кона [76].

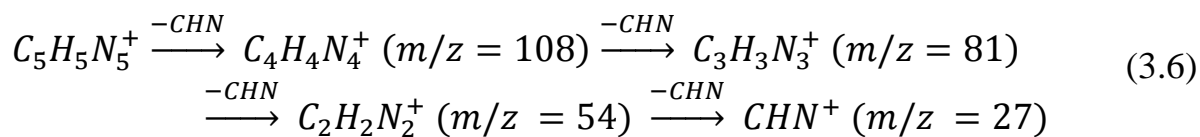
**Аденін.** Найбільш інтенсивна лінія в мас-спектрі аденіну належить молекулярному іону. Ефективний переріз його утворення становить  $0,7 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ , що складає 24,3% від повного перерізу іонізації аденіну. Як було сказано вище, для фрагментації молекулярного іона необхідні одночасні 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 (рис. 3.6). Імовірності розривів цих пар зв'язків слід вважати незалежними, а новоутворені фрагменти можуть бути джерелом подальшого розпаду. Таким чином, існують незалежні паралельно-послідовні схеми фрагментації. Проілюструємо сказане докладніше.

Розриви зв'язків C6-C5, N1-C6 та N7-C8, N9-C4 можна вважати практично однаково ймовірними У цих випадках молекулярний іон  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5^+$

втрачає нейтральний фрагмент  $C_4H_3N_4$  і продукує заряджений фрагмент  $CH_2N^+$  ( $m/z = 28$ ). Цей іон добре видно в мас-спектрі аденіну (рис. 3.1).

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  $C_3H_2N_3^+$  ( $m/z = 80$ ). Сума зміни довжин цих зв'язків, при іонізації молекули, є однією з найбільших (0,067). Відносно низька інтенсивність лінії  $m/z = 80$  (рис. 3.1) пояснюється високою метастабільністю цього іона. Наші розрахунки показують, що іон  $C_3H_2N_3^+$  нестабільний, що відкриває цикл, який в кінцевому рахунку, призводить до нової фрагментації.

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 (N1-C6 та N3-C2 (0,068)). Ініціюється основний шлях фрагментації іона аденіну, що пояснює появу великої частини інтенсивних ліній у мас-спектрі:



До такого ж висновку прийшли і автори досліджень [33, 52]. Новоутворені «дочірні» іонні фрагменти нестабільні і підлягають подальшому розпаду. Зокрема, заряджені фрагменти  $C_4H_4N_4^+$  ( $m/z = 108$ ) та  $C_3H_3N_3^+$  ( $m/z = 81$ ), втрачають атом гідрогену і формують заряджені фрагменти  $C_4H_3N_4^+$  ( $m/z = 107$ ) та  $C_3H_2N_3^+$  ( $m/z = 80$ ). Розпад фрагмента  $C_2H_2N_2^+$  ( $m/z = 54$ ) при послідовній втраті атомів гідрогену призводить до появи іонів  $C_2HN_2^+$  ( $m/z = 53$ ) і  $C_2N_2^+$  ( $m/z = 52$ ).

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  $\text{CH}_3\text{N}_2$  та утворення іона  $\text{C}_3\text{HN}_2^+$  ( $m/z = 65$ ), що спостерігається в спектрі (рис. 3.2). Крім цього, розрив хімічного зв'язку C8-N9 може супроводжуватися передачею атома гідрогену від атома N9 до групи СН. Таким чином, утворюються нейтральний фрагмент  $\text{CH}_2\text{N}_2$  та іон  $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2^+$  ( $m/z = 66$ ). Даний шлях фрагментації іонів  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4^+$  передбачається квантово-хімічними розрахунками і добре узгоджується з отриманим нами мас-спектром (рис. 3.2).

Розпад іона  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4^+$ , при розриву зв'язків C4-C5 та C8-N9, може включати також альтернативну фрагментацію до іона  $\text{CH}_3\text{N}_2^+$  ( $m/z = 43$ ) та нейтрального фрагмента  $\text{C}_3\text{HN}_2$ . Даний іон послідовно втрачаючи атоми гідрогену, формує фрагменти  $\text{CH}_2\text{N}_2^+$  ( $m/z = 42$ ),  $\text{CHN}_2^+$  ( $m/z = 41$ ) та  $\text{CN}_2^+$  ( $m/z = 40$ ).

**Гуанін.** Наявність в молекулі гуаніну групи  $\text{C}=\text{O}$  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  $1,01 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ , що становить 31,5% від повного перерізу іонізації гуаніну. Спочатку, як і у випадку з аденіном, розглянемо одночасний розрив двох зв'язків в молекулі гуаніну. Для молекулярного іона гуаніну, як це видно з табл. 3.6, 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. Таким чином, слід проаналізувати наступні схеми фрагментації.

При розриві зв'язків C6-C5, C6-N1, молекулярний іон  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}^+$  втрачає нейтральний фрагмент  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_5$  і продукує заряджений фрагмент  $\text{CO}^+$  ( $m/z = 28$ ). Лінія з  $m/z = 28$  є третьою за інтенсивністю в мас-спектрі гуаніну. Деякий

внесок в інтенсивність цієї лінії вносять і заряджені фрагменти  $\text{CH}_2\text{N}^+$ , 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. У свою чергу, фрагменти  $\text{CH}_2\text{N}^+$ , втрачаючи атом гідрогену, формують  $\text{CHN}^+$  ( $m/z = 27$ ). Подібна картина спостерігається і в молекулі аденіну. Слід сказати, що лінія з  $m/z = 27$  непомітна в спектрах, наведених в роботах [67], однак спостерігається в спектрі, отриманому авторами [33].

Розрив зв'язків C6-C5, N1-C2 в молекулярному іоні  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}^+$  призводить до втрати нейтрального фрагмента  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4$  з утворенням зарядженого радикалу  $\text{CHNO}^+$  ( $m/z = 43$ ) з найбільш інтенсивною лінією після лінії молекулярного іона гуаніну (рис. 3.3). Цей шлях фрагментації не може бути дуже ефективним, оскільки зв'язок N1-C2 скорочується, тобто посилюється, при іонізації молекули (таблиця 3.6). У той же час, розрив зв'язків N3-C2, C6-N1 призводить до появи того ж фрагменту з  $m/z = 43$  з утворенням іону  $\text{CN}_2\text{H}_3^+$ . Приєднання атома гідрогену до цього іона в області взаємодії пучків може пояснити утворення катіона ціанаміду ( $\text{CN}_2\text{H}_4^+$ ) з  $m/z = 44$ . Даний шлях фрагментації цілком ймовірний, оскільки включає в себе значне збільшення довжини хімічного зв'язку N3-C2 при іонізації з релаксацією другого зв'язку (таблиця 3.6).

Аналіз мас-спектра вимагає припустити додатковий шлях фрагментації (розрив зв'язків C4-N3, N1-C2), коли молекулярний іон  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}^+$  втрачає нейтральний фрагмент  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , що призводить до утворення зарядженого фрагмента  $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{O}^+$  ( $m/z = 109$ ), який, в свою чергу, може як втратити, так і приєднати до себе атом гідрогену, утворюючи іони  $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_3\text{O}^+$  ( $m/z = 108$ ) або  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_3\text{O}^+$  ( $m/z = 110$ ). В той же час, заряджений фрагмент  $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{O}^+$  може послідовно втрачати групи  $\text{CHN}$  з утворенням іонів  $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{O}^+$  та  $\text{C}_2\text{HNO}^+$  з  $m/z = 82$  і  $55$ . Однак, даний шлях досить складний, оскільки вимагає розриву двох зв'язків, які посилюються при іонізації.

Для утворення іонів з  $m/z = 54$ ,  $53$  відбувається послідовний процес розриву зв'язку C5-C6, який стає слабшим після іонізації (таблиця 3,6) з

наступним розривом зв'язків C5-C4 та C4-N9 (дані зв'язки також збільшуються при іонізації). Це призводить до утворення нейтрального  $C_3H_3N_3O$  та зарядженого фрагменту  $C_2H_2N_2^+$  ( $m/z = 54$ ), який при втраті атома гідрогену утворює іон  $C_2HN_2^+$  з  $m/z = 53$ .

Втрата аміаку ( $151-17 = 134$ ) та аміногрупи ( $m/z = 135$ ) з первинного іона гуаніну ( $m/z = 151$ ) забезпечує помірний сигнал у мас-спектрі гуаніну (рис. 3.3). 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.

### 3.5. Визначення концентрації молекулярного пучка

Для визначення абсолютних значень повних перерізів утворення іонів була розроблена методика визначення концентрації молекулярного пучка в області його взаємодії з пучком електронів, яка полягає в наступному. Встановлювався та стабілізувався робочий режим джерела молекулярного пучка. Температура контейнера з препаратами стабілізувалася з точністю  $\pm 2$  К. При цьому засувки молекулярного пучка закривалися (див. рис. 2.10). В наступному кроці на визначений час відкривалася засувка 7 і вимірювалися струм іонів ( $i^+$ ) і струм електронів ( $i_e$ ) при енергії електронів 100 еВ. Проміжок часу, протягом якого засувка 7 була відкрита, визначав час утворення конденсату в колекторі молекулярного пучка. Як правило, цей проміжок часу у серії з п'яти вимірів знаходився у межах  $(2,5 \div 3,2) \cdot 10^3$  с.

Маси конденсату визначалася за допомогою абсорбційної методики. Молекули аденіну та гуаніну розчиняються лише в кислих або лужних середовищах. Виконаний нами відповідний пошук показав, що оптимальним розчинником для аденіну та гуаніну є препарат дімексин. Утворений конденсат розчинявся у дімексині і записувалися спектри поглинання розчинів різних концентрацій в ультрафіолетовій області (220-300 нм). Ці виміри дозволили

встановити оптичну густину розчинів. В свою чергу оптична густина розчину  $D$  рівна:

$$D = \lg I/I_0 = \varepsilon cd, \quad (3.7)$$

де  $I_0$  – інтенсивність світла (тобто густина потоку світлової енергії), що падає на кювету з розчином;  $I$  – інтенсивність світла після його проходження через розчин;  $c$  – концентрація розчину;  $d$  – шлях, який проходить світловий потік у розчині;  $\varepsilon$  – молярний коефіцієнт поглинання, тобто оптична густина розчину для якого  $d = 1$  см, а  $c = 1$  г · см<sup>-3</sup>.

Вказані виміри проводилися на спектрофотометрі СФ-46, який визначає оптичну густину зразка відносно еталона, пропускання світла яким приймається за 100%. Результати приведених вимірів для конденсату гуаніну приведені на рис. 3.7. Таким чином, при відомій оптичній густині  $D$  була встановлена відповідна йому концентрація  $c$  (див. рис. 3.8.). Остання пов'язана з масою конденсату  $M$  та об'ємом розчину  $V$  формулою  $M = c V$ . Похибка у визначенні оптичної густини становила 5%.

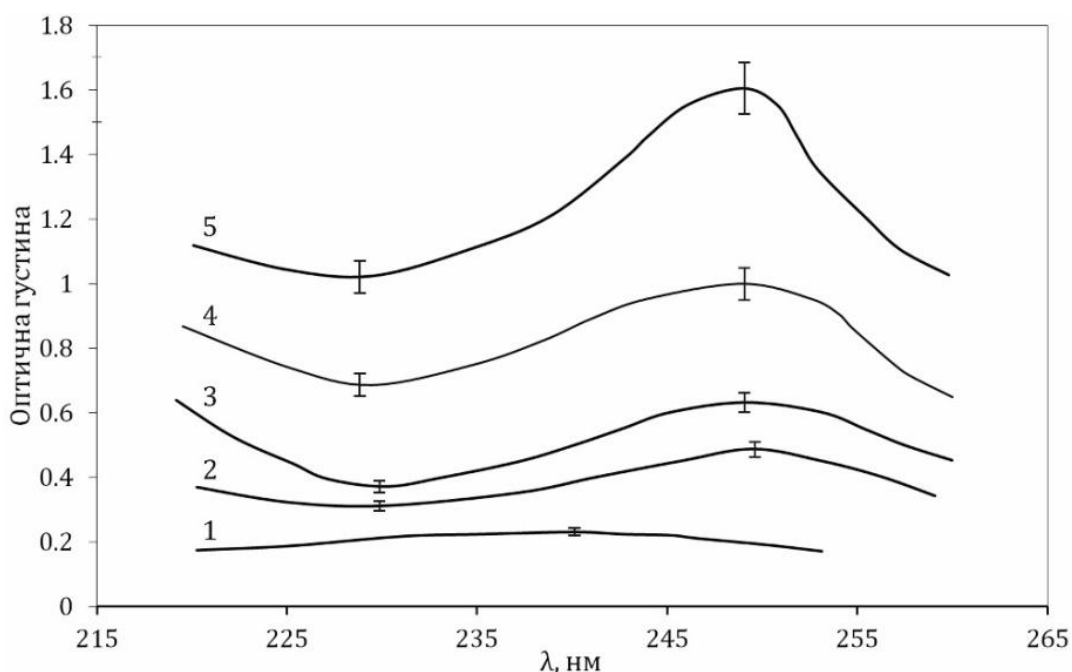


Рис. 3.7. Спектри поглинання розчинів гуаніну різних концентрацій:

1 –  $4 \cdot 10^{-6}$  г · см<sup>-3</sup>; 2 –  $8 \cdot 10^{-6}$  г · см<sup>-3</sup>; 3 – діметсин; 4 –  $1,1 \cdot 10^{-5}$  г · см<sup>-3</sup>; 5 –  $3 \cdot 10^{-5}$  г · см<sup>-3</sup>.

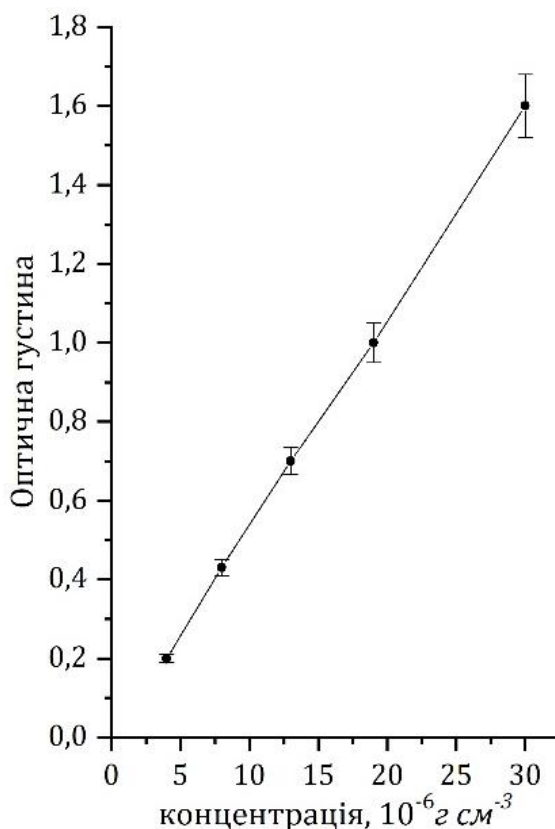


Рис. 3.8. Залежність оптичної густини розчину гуаніну від концентрації

З іншого боку, маса конденсату визначається параметрами експерименту:

$$M = n S m v \tau, \quad (3.8)$$

де  $n$  – шукана концентрація молекул в області перетину пучків;  $S$  – площа перетину пучків електронів та молекул, який перпендикулярний до напрямку поширення молекулярного пучка;  $m$  – маса молекули;  $v$  – швидкість молекул в пучку;  $\tau$  – час відкриття засувки 7.

Величини  $S$  та  $d$  визначалися з геометрії молекулярного пучка. Відносна похибка у визначенні величини  $n$  не перевищувала 17%. Експерименти були проведені при  $n \sim 1,2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ .

### 3.6. Висновки до розділу 3

1. Досліджені мас-спектри молекул аденіну та гуаніну. Загальною ознакою представлених мас-спектрів є: наявність найбільш інтенсивних ліній, які відповідають однозарядним молекулярним іонам (лінія  $m/z = 135$  – для

аденіну, лінія  $m/z = 151$  – для гуаніну), наявність великої кількості ліній різної інтенсивності, які є проявом процесів дисоціативної іонізації, відсутність ліній двозарядних молекулярних іонів, відсутність іонів димерних і тримерних молекулярних сполук.

2. 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 досить пологими зі слабо вираженими особливостями з широкими максимумами в діапазоні енергій 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 дорівнює  $(3,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$  і спостерігається при енергії 88 еВ. Виміряний нами енергетичний поріг іонізації для аденіну становить  $(8,8 \pm 0,2) \text{ еВ}$ , для гуаніну –  $(8,3 \pm 0,2) \text{ еВ}$ .

3. Вперше експериментальним шляхом визначені абсолютні величини парціальних перерізів іонізації молекул аденіну та гуаніну та запропоновані найбільш імовірні 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.

4. Отримані в даній роботі результати досліджень іонізації молекул аденіну і гуаніну задовільно узгоджуються з даними теоретичних розрахунків.



## РОЗДІЛ 4.

### РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ МОЛЕКУЛ АДЕНІНУ ТА ГУАНІНУ ЕЛЕКТРОННИМ УДАРОМ

#### 4.1. Особливості процесів збудження молекул електронним ударом

Процеси збудження молекул є набагато складнішими, ніж процеси збудження атомів. Для якісного розгляду процесу збудження багатоатомної молекули візьмемо двохатомну молекулу. У цьому випадку, розгляд електронних переходів у молекулі ведеться аналогічно тому, як це робилося при розгляді процесів іонізації (див. рис. 3.1).

У трьох випадках, наведених на рис. 3.1, крива 1 представляє потенціальну енергію основного електронного стану, а криві 2а, 2б, і 2в – три типи кривих потенціальної енергії збуджених станів. В основному стані молекули АВ, коли молекула знаходиться на основному коливному рівні, найменша можлива віддаль між ядрами є 0-а, а найбільша 0-б. Згідно з принципом Франка-Кондона, такими-ж будуть найменша і найбільша віддалі між ядрами атомів в момент завершення електронного переходу в збуджений стан. Різницю між найбільшими і найменшими віддальми між ядрами часто називають областю Франка-Кондона (заштрихована ділянка на діаграмі, яка лежить між точками а і б або с і d). Три типи кривих збуджених станів, що зображені на рисунку, представляють наступні можливі випадки.

Випадок а). Електронні переходи в збуджений стан здійснюються тільки в область дискретних коливних рівнів цього стану, тобто в потенціальну яму кінцевого для даного електронного переходу стану. В цьому випадку, молекула після завершення електронного переходу залишається в зв'язаному стані, але на деяких збуджених коливних рівнях.

Випадок б). Електронні переходи здійснюються частково в область суцільного енергетичного спектру верхнього стану, а частково на коливні рівні

в потенціальну яму збудженого стану. Перехід в суцільний спектр енергій означає дисоціацію молекули через збуджений стан, при цьому молекула розпадається на два атоми  $A'$  і  $B$  (або  $A$  і  $B'$ ,  $A$  і  $B''$  або  $A^+$  і  $B^-$ , або  $A^-$  і  $B^+$ , – в залежності від того, до якого значення прямує потенціальна енергія збудженого стану атома чи іона при великих віддаль  $R$ ). Кінетична енергія атомів при дисоціації може змінюватися від нуля до  $E_c$ .

Випадок *в*). Форма і розміщення кривої збудженого стану на діаграмі «енергія–міжядерна віддаль» такі, що електронні переходи з основного стану відбуваються тільки в область суцільного спектра енергій кінцевого стану. В цьому випадку, всі переходи з основного стану в указаний збуджений стан призводять до дисоціації молекули. Відносна кінетична енергія атомів або іонів знаходиться в інтервалі від  $E_c$  до  $E_d$ , вона розподіляється між фрагментами дисоціації [66].

#### 4.2. Спектри люмінесценції молекул гуаніну та їх ідентифікація

В результаті виконаних досліджень, експериментальним шляхом отримані спектри люмінесценції молекул азотистих основ НК гуаніну при різних фізичних умовах в УФ та видимій областях спектру, ініційовані електронами різних енергій та проведена їх ідентифікація

Спектри люмінесценції молекул гуаніну, отримані методом паронаповненої комірки при різній енергії пучка електронів, приведені на рис. 4.1, де по осі ординат відкладена інтенсивність випромінювання у відносних одиницях, а по осі абсцис – довжини хвиль у нанометрах (нм). На рис. 4.2 та 4.3 представлені спектри випромінювання електричного розряду в парах гуаніну. У представлених спектрах враховано спектральну чутливість спектрофотометра.

Як видно з рис. 4.1, у спектрах гуаніну виразно проявляються 19 молекулярних смуг і ліній, максимума яких знаходяться при таких довжинах хвиль:  $\lambda_m \lambda_m = 289,2; 304,2; 307,2; 315,9; 326,5; 337,0; 355,3; 357,7; 362,0; 367,1;$

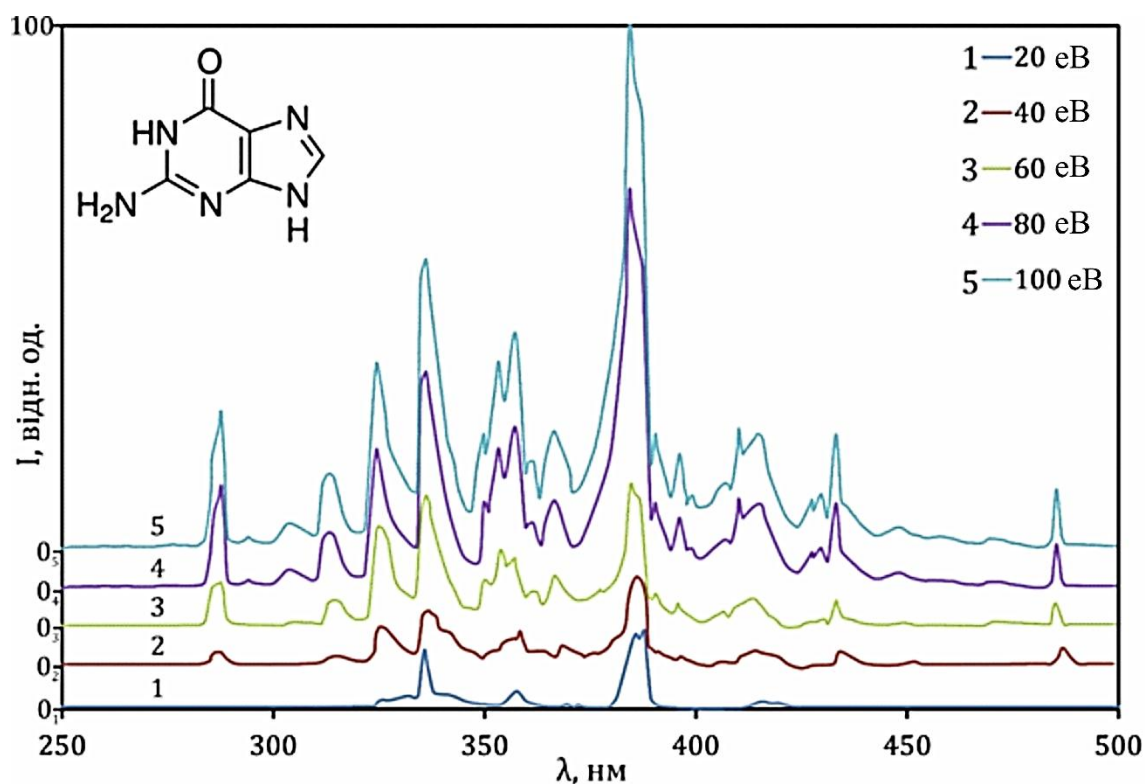


Рис. 4.1. Спектри люмінесценції гуаніну при різних енергіях пучка електронів [77]

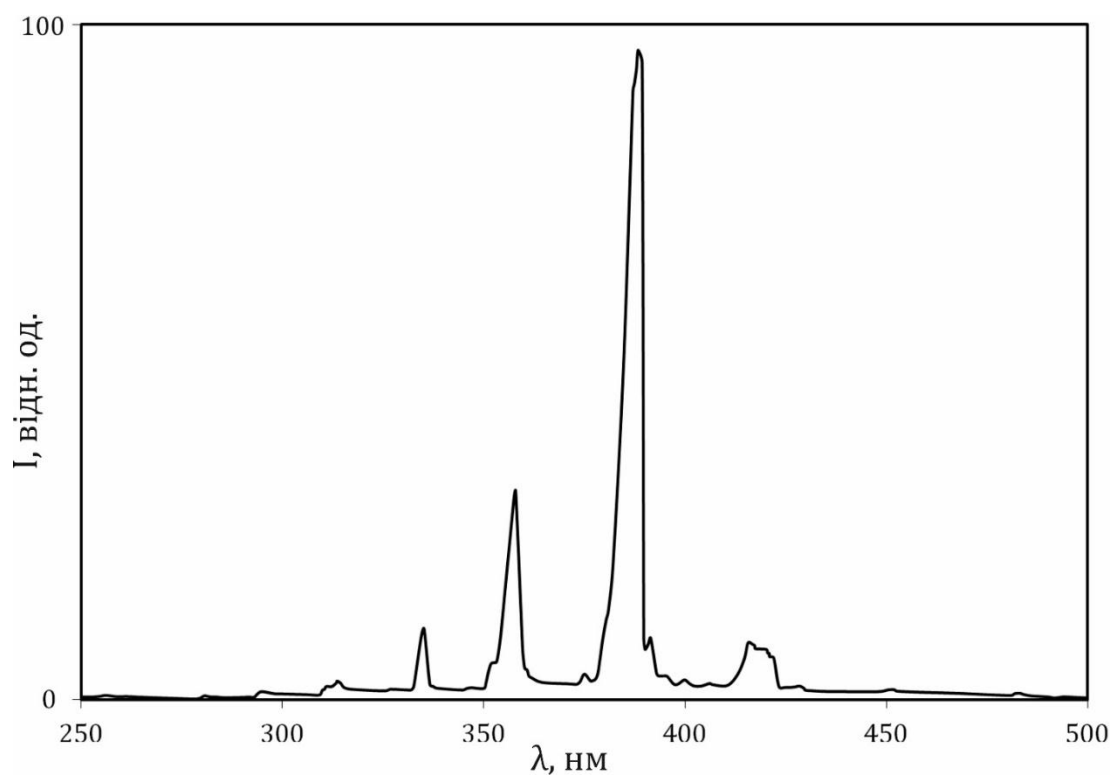


Рис. 4.2. Спектр люмінесценції розряду в парах гуаніну при наступних параметрах розряду:  $I_{\text{роз}} = 10$  мА,  $U = 540$  В,  $T = 350$  К.

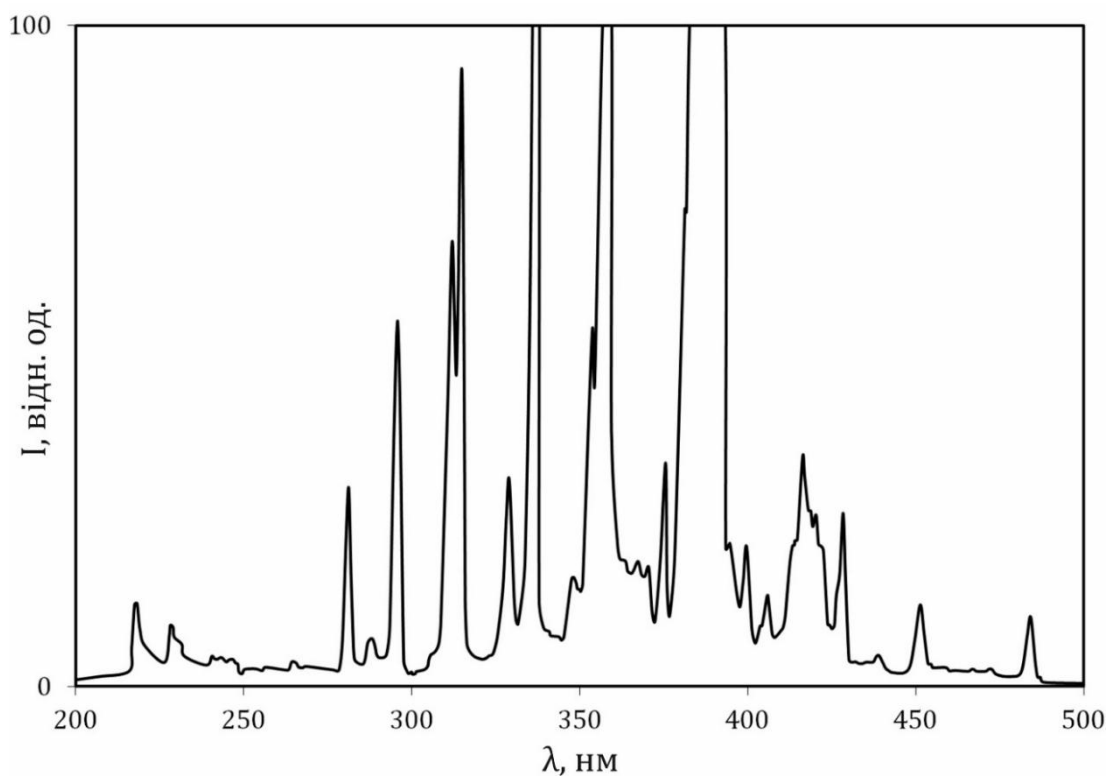


Рис. 4.3. Спектр люмінесценції розряду в парах гуаніну при збільшенні чутливості системи реєстрації при наступних параметрах:  $I_{\text{роз}} = 10$  мА,  $U = 540$  В,  $T = 350$  К.

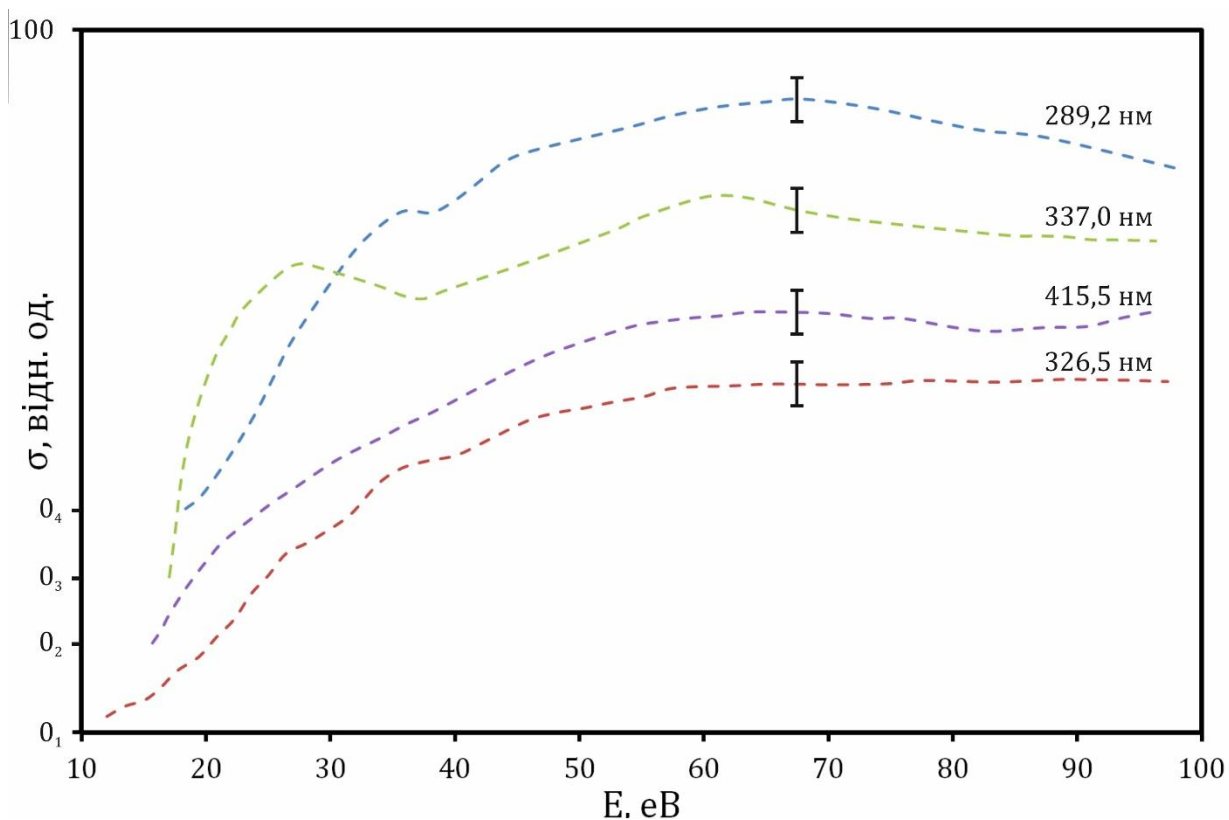


Рис. 4.4. Функції збудження найбільш інтенсивних молекулярних смуг гуаніну.

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. 4.3, спостерігаються смуги та лінії, які відсутні на рис. 4.1 та 4.2. Більшість даних смуг знаходиться в УФ області: 218,2; 228,1; 243,3; 268,5; 281,2; 295,7; 348,3; 375,5; 405,9 нм.

Крім самих спектрів, були визначені функції збудження найбільш інтенсивних смуг, що спостерігаються в спектрах випромінювання молекул гуаніну і представлені на рис. 4.4, а саме: 289,2 нм ( $\text{NO} (A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$ ); 326,5 нм ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}^+ (S_1 \rightarrow S_0)$ ); 337,0 нм ( $\text{N}_2 (C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ ) та  $\text{NCN} (^3\Pi_u \rightarrow ^2\Sigma_g^-)$ ) та 415,5 нм ( $\text{CO} (B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi)$ ). Функції збудження являються пологими з максимумами при енергіях електронів в районі 60-70 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 ідентифікацію спектральних смуг, базуючись на існуючій базі літературних даних, досить складно. Однак, незважаючи на це, нам вдалося провести аналіз природи походження смуг у спектрах люмінесценції гуаніну. Для цієї мети, були використані отримані нами результати мас-спектрометричних досліджень молекул гуаніну, дані про ефективні перерізи повної та дисоціативної іонізації електронним ударом даної молекули [69] та проаналізовані фотоemisійні спектри багатоатомних хімічних сполук [78-81].

Спектральна лінія з довжиною хвилі  $\lambda = 486,1$  нм надійно ототожнюється як така, що належить атому гідрогену ( $H_\beta$ , серія Бальмера) і, до речі, спостерігається у спектрах інших азотистих основ [2, 6]. Зауважимо, що в

спектрах в області 200-250 нм не спостерігається молекулярних смуг помітної інтенсивності. До цього слід додати, що згідно результатів дослідження [82], в області вакуумного ультрафіолету зареєстровано лише спектральні лінії, які належать серії Лаймана атому гідрогену. Смути 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<sub>2</sub> ( $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ ), H<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> ( $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ ). Ми схилиємося до думки про переважний внесок фрагменту H<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>, 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<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>, 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 [81]. 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<sup>+</sup> ( $B^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi$ ). Смуга з  $\lambda = 355,3$  нм, ймовірно, формується фрагментами HNCN ( $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ ) та N<sub>2</sub> ( $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ ), причому внесок кожного з них у формування цієї смуги поки що невідомий. Смути з  $\lambda = 337,0$  нм слід ідентифікувати як суперпозицію переходів N<sub>2</sub> ( $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ ) та NCN ( $^3\Pi_u \rightarrow ^2\Sigma_g^-$ ). Смуга з  $\lambda = 326,5$  нм може формуватися фрагментами CN<sup>+</sup> ( $C^1\Sigma \rightarrow A^1\Sigma$ ) та NCN ( $\Delta^2 \rightarrow ^2\Pi$ ), однак внесок кожного, на даний час, ще не встановлений. 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, які підсилюються з підвищенням енергії електронів та, на нашу думку, є проявом відповідно флюоресценції і фосфоресценції молекул гуаніну. Підтвердженням цього є дані роботи [22], в якій досліджувалася фотолюмінесценція розчину гуаніну та наші теоретичні розрахунки енергій збудження молекули гуаніну напівемпіричним методом ZINDO/S, який входить до пакету програм Gaussian 09W та HyperChem 8.0.8 і представлені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

Розрахунки енергетичних рівнів молекули гуаніну за допомогою програм Gaussian та HyperChem

Gaussian			HyperChem		
$\lambda$ , нм	Сила осцилятора	Енергетичний стан	$\lambda$ , нм	Сила осцилятора	Енергетичний стан
259,72	0,0190	Синглетний	256,84	0,076	Синглетний
288,43	0,3803	Синглетний	281,12	0,452	Синглетний
329,59	0,0009	Синглетний	323,00	0,370	Синглетний
331,81	0,2680	Синглетний	370,01	0,000	Триплетний
256,75	0,0000	Триплетний	439,71	0,000	Триплетний
264,05	0,0000	Триплетний	539,05	0,000	Триплетний
265,76	0,0000	Триплетний			
287,28	0,0000	Триплетний			
318,09	0,0000	Триплетний			
364,51	0,0000	Триплетний			
421,17	0,0000	Триплетний			
521,72	0,0000	Триплетний			
594,72	0,0000	Триплетний			

Gaussian – програмний пакет для розрахунку структури і властивостей молекулярних систем в газоподібному і конденсованому стані, що включає велику різноманітність методів обчислювальної хімії, квантової хімії, молекулярного моделювання. Даний програмний пакет створений нобелівським лауреатом Джоном Поплом і його дослідницькою групою. Програмні пакети серії «Gaussian» вважаються фахівцями одними з найпотужніших в плані наданих можливостей і поширені у використанні.

ZINDO/S – метод, заснований на змінений версії INDO/S, яка є методом часткового нехтування диференціальним перекриванням і використовує наближення нульового диференційного перекривання при обчисленні двухелектронних кулонівських і обмінних інтегралів, при параметризації якої враховані однократно збуджені електронні конфігурації. Метод корисний для прогнозування УФ і видимих спектрів, але не придатний для оптимізації геометрії або молекулярної динаміки [83].

Як видно з таблиці 4.1, перший синглетний рівень молекули гуаніну по теоретичним розрахункам, в шкалі довжин хвиль, становить – 331,81 нм (Gaussian) та 323,00 нм (HyperChem), що в межах похибки співпадає з нашими експериментальними даними. Однак, відповідно до розрахунків триплетних станів, радіаційний розпад першого триплетного стану молекули гуаніну продукує молекулярну смугу з довжиною хвилі  $\lambda = 594,72$  нм (Gaussian) та 539,05 нм (HyperChem), що не співпадає не лише з нашими експериментальними даними, але й з даними інших робіт [22, 84, 85]. Таку невідповідність розрахованих та експериментальних даних можна пояснити тим, що радіаційний розпад наведених триплетних станів строго 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 – 419,7 нм, що відповідає третьому триплетному стану молекули згідно з теоретичними розрахунками та співпадає з результатами роботи [22]. Щодо смуг в УФ області, які спостерігаються на рис. 4.3, на нашу думку, є свіченням оксиду нітрогену (NO), оскільки ефективні перерізи смуг в даній області є великими [86].

Очевидно, що порівняння оптичного спектру молекули з її мас-спектром (див. рис. 3.3), є корисним. В першу чергу, таке порівняння є дієвим шляхом в непростій ідентифікації спектру гуаніну. Виконаний аналіз свідчить, що більшість смуг належать нейтральним фрагментам. На свічення іонізованих фрагментів вказує смуга з довжиною хвилі 326,5 нм, 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 [69], 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. 3.5).

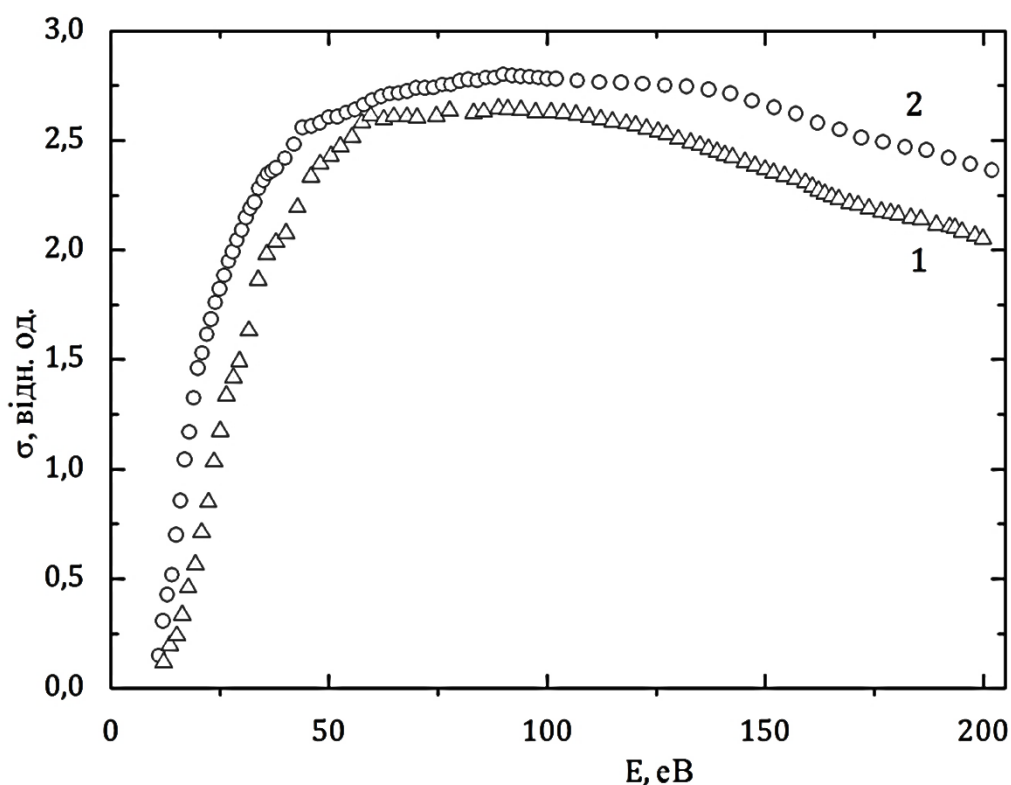


Рис. 4.5. Функція збудження спектральної смуги з  $\lambda_m = 326,5$  нм (1) і функція іонізації (2) гуаніну [69].

Важливо звернути увагу на лінію  $m/z = 135$  у мас-спектрі гуаніну (рис. 3.3). 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 оксигену. При цьому, утворений атом оксигену 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 оксигену  $\lambda=398$  нм [87]. З цього випливає, що при непружній взаємодії гуанін може трансформуватися в молекулярний іон ізомеру аденіну. Тобто має місце явище трансмутації азотистої основи.

З вищенаведеного можна зробити висновок, що велика кількість і форма спектральних смуг зумовлені природою їх походження, а саме – збудженням електронних станів як цілої молекули, так і її іонізованих чи нейтральних фрагментів (дисоціативне збудження, дисоціативне збудження з іонізацією).

### 4.3. Спектри люмінесценції молекул аденіну та їх ідентифікація

Розглянемо спектри люмінесценції молекул аденіну отримані різними способами збудження. Так, на рис. 4.6 наведений спектр люмінесценції молекул аденіну під дією електронного пучка (методом паронаповненої комірки) при різній енергії електронів, а на рис. 4.7 – спектр люмінесценції парів аденіну під дією електричного розряду. Для найбільш інтенсивних молекулярних смуг аденіну були отримані їх функції збудження (див. рис. 4.8).

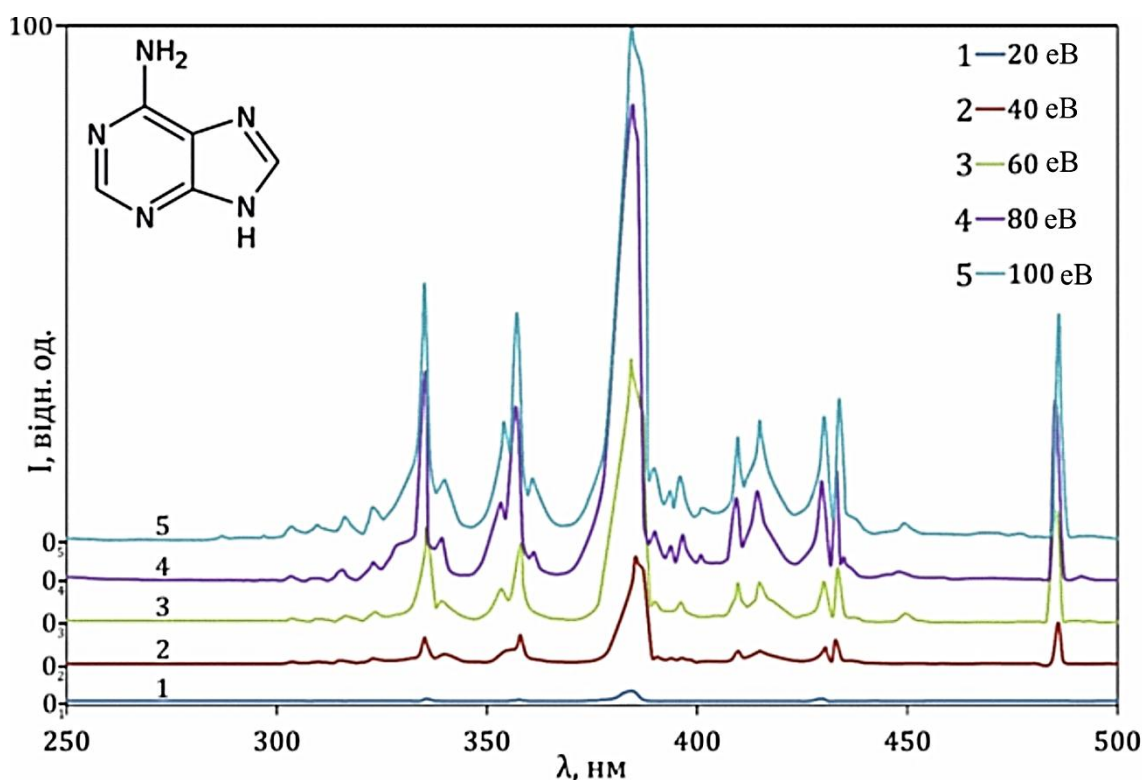


Рис. 4.6. Спектри люмінесценції аденіну при різних енергіях пучка електронів [88].

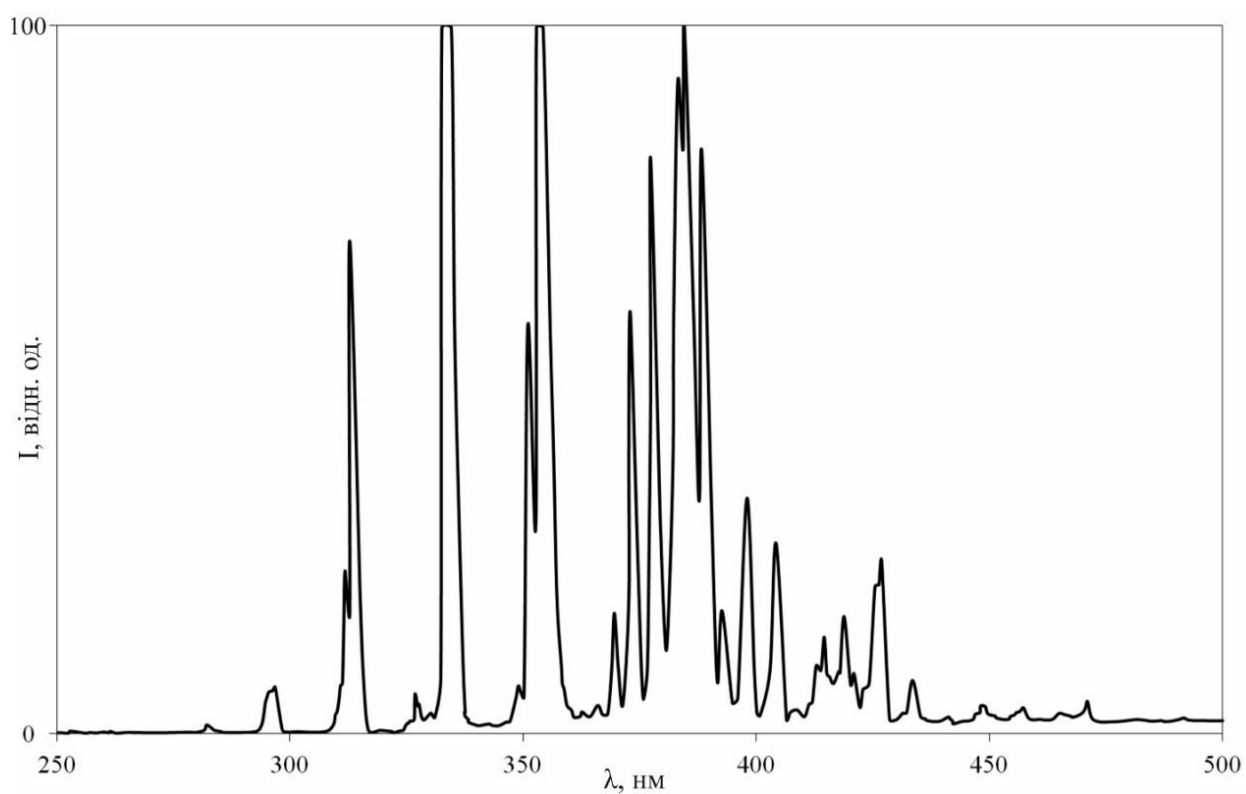


Рис. 4.7. Спектр люмінесценції парів аденіну під дією електричного розряду при наступних параметрах розряду:  $I_{\text{роз}} = 10 \text{ мА}$ ,  $U = 540 \text{ В}$ ,  $T = 350 \text{ К}$  [89].

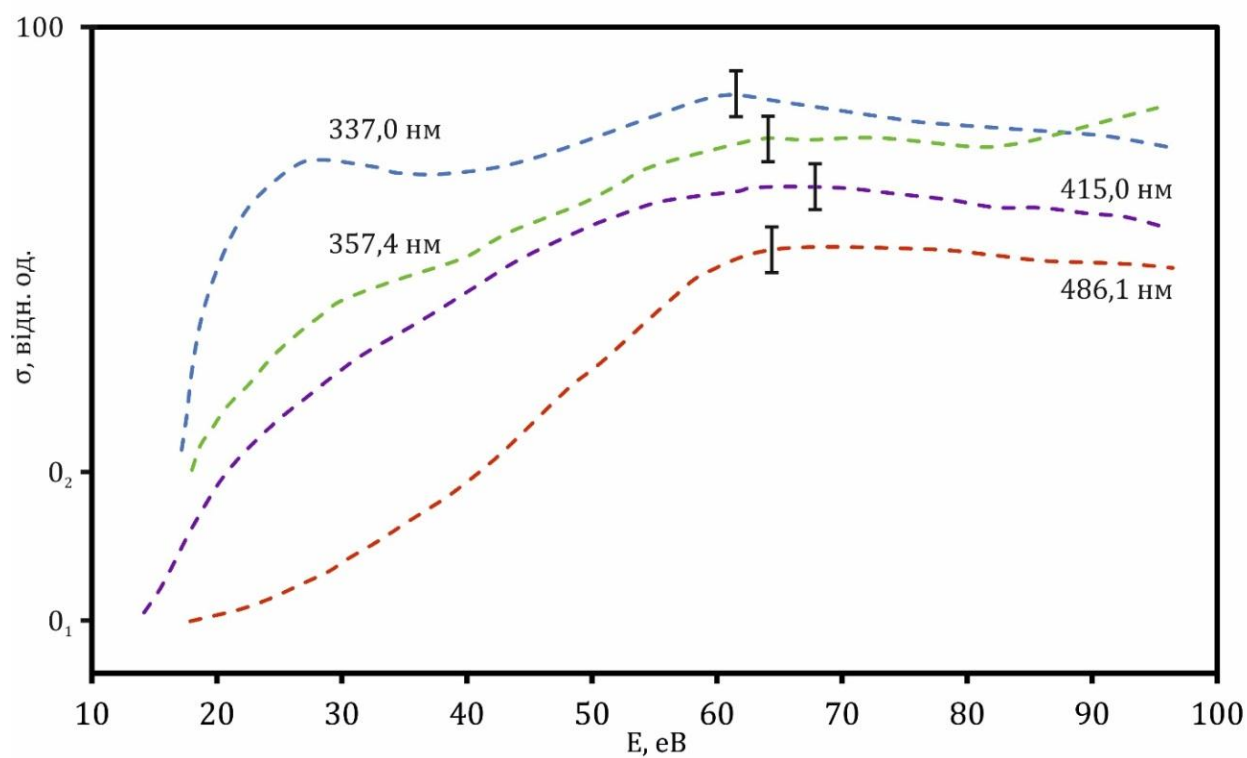


Рис. 4.8. Функції збудження найбільш інтенсивних молекулярних смуг аденіну

Як і у випадку з спектрами гуаніну, по осі ординат відкладена інтенсивність випромінювання у відносних одиницях, а по осі абсцис – довжини хвиль у нанометрах (нм) та враховано спектральну чутливість спектрофотометра.

Функції збудження (див. рис. 4.8) були отримані для молекулярних смуг з  $\lambda = 337$  нм ( $N_2$  ( $C^3P_u \rightarrow B^3P_g$ ) та  $NCN$  ( $^3P_u \rightarrow ^2\Sigma_g^-$ )); 357,4 нм ( $HNCN$  ( $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ ) та  $N_2$  ( $C^3P_u \rightarrow B^3P_g$ )); 415 нм ( $CO$  ( $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ )) та 486,1 нм ( $H_\beta$ , серія Бальмера). Після припорогового зростання функції є пологими з максимальними значеннями при енергії електронів 55-75 еВ. Для функції збудження з  $\lambda = 337,0$  нм спостерігаються два максимуми при енергіях електронів 27 та 68 еВ, а по формі функція дуже схожа на функцію збудження відповідної смуги, що спостерігається в спектрах гуаніну (див. рис. 4.4). Враховуючи ці факти можна стверджувати, що при взаємодії молекул аденіну та гуаніну з електронами проходять однакові процеси із збудженням одних і тих самих фрагментів.

У спектрах випромінювання аденіну, представлених на рис. 4.6, зареєстровано 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 і змінюють свої форми та інтенсивності в залежності від енергії електронів. Крім даних спектральних смуг та ліній, у спектрі розряду в парах аденіну, що представлений на рис. 4.7 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.

Як і у випадку гуаніну, для ідентифікації спектрів аденіну, були використані результати мас-спектрометричних досліджень молекул аденіну, дані про ефективні перерізи повної та дисоціативної іонізації електронним ударом даної молекули [69] та проаналізовані фотоemisійні спектри багатоатомних хімічних сполук [78-81].

Смуга з  $\lambda = 327,0$  нм може формуватися фрагментами  $\text{CN}^+$  та  $\text{NCN}$  ( $\Delta^2 \rightarrow {}^2\Pi$ ). Смуку з  $\lambda = 337,0$  нм слід ідентифікувати як суперпозицію переходів  $\text{N}_2$  ( $\text{C } {}^3\Pi_u \rightarrow \text{B } {}^3\Pi_g$ ) та  $\text{NCN}$  ( ${}^3\Pi_u \rightarrow {}^2\Sigma_g^-$ ). Смуга з  $\lambda = 357,4$  нм, ймовірно, формується фрагментами  $\text{HNCN}$  ( $\tilde{\text{A}} \rightarrow \tilde{\text{X}}$ ) та  $\text{N}_2$  ( $\text{C } {}^3\Pi_u \rightarrow \text{B } {}^3\Pi_g$ ).

Смуга меншої інтенсивності з  $\lambda = 365,5$  нм належить  $\text{CO}^+$  ( $\text{B } {}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{A } {}^2\Pi$ ). Інтенсивна смуга з  $\lambda = 385,2$  нм формується фрагментами  $\text{CN}$  ( $\text{B } {}^2\Sigma \rightarrow \text{A } {}^2\Pi$ ) і  $\text{CNC}$  ( $\Delta^2 \rightarrow {}^2\Pi$ ). Внесок від  $\text{CN}$  можна вважати домінуючим. Інтенсивна смуга з  $\lambda = 387,5$  нм формується фрагментами  $\text{CO}$  ( $\text{C } {}^1\Sigma^+ \rightarrow \text{A } {}^1\Pi$ ) і  $\text{CN}$  ( $\text{B } {}^2\Sigma \rightarrow \text{A } {}^2\Pi$ ).

Широку смугу з максимумом при  $\lambda = 415,0$  нм формують декілька груп: зокрема,  $\text{CO}$  ( $\text{B } {}^1\Sigma^+ \rightarrow \text{A } {}^1\Pi$ ), з довжиною хвилі  $\lambda = 411,0$  нм і  $\text{CO}^+$  ( $\text{B } {}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{A } {}^2\Pi$ ),  $\lambda = 395,4$  нм.

У формуванні смуги з  $\lambda = 434,4$  нм можуть брати участь збуджені фрагменти  $\text{CH}$  ( $\text{A } {}^2\Delta \rightarrow \text{X } {}^2\Pi$ ),  $\text{N}_2$  ( $\text{C } {}^3\Pi_u \rightarrow \text{B } {}^3\Pi_g$ ),  $\text{H}_2\text{CN}_2$  ( $\tilde{\text{A}} \rightarrow \tilde{\text{X}}$ ), а також  $\text{H}_\gamma$  серії Бальмера ( $\lambda = 434,1$  нм). Ми схилиємося до думки про переважний внесок фрагменту  $\text{H}_2\text{CN}_2$ . Широка «підкладка» для смуги з  $\lambda = 434,4$  нм може свідчити, на нашу думку, про інтенсивні інтеркомбінаційні переходи в молекулах аденіну при їх взаємодії з електронами.

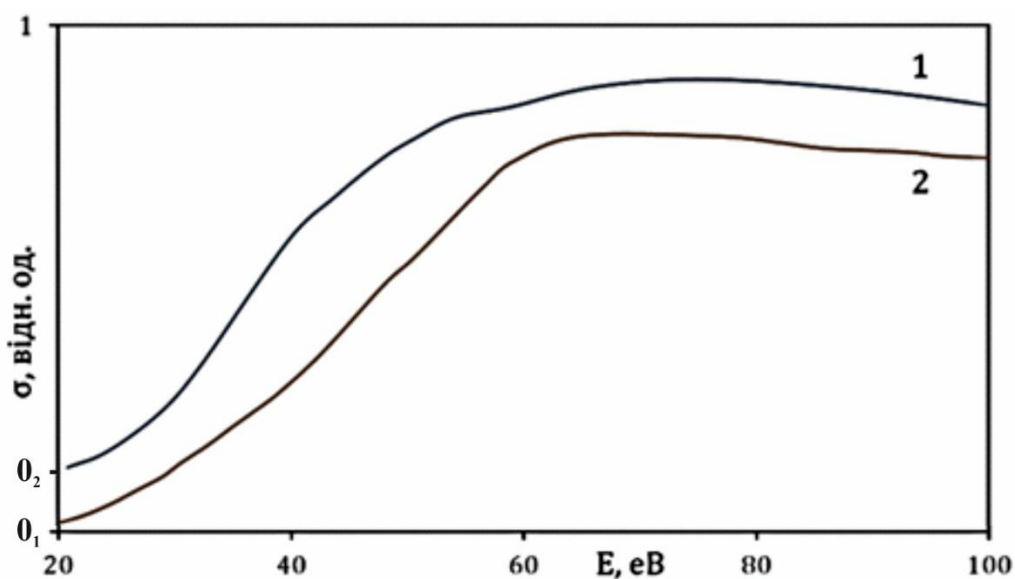


Рис. 4.9. Функції збудження спектральної лінії  $\lambda = 486,1$  нм ( $\text{H}_\beta$  серія Бальмера) атома гідрогену: (1) – дані роботи [90]; (2) – наш результат.

Смуги з довжиною хвиль  $\lambda = 449,1$ ;  $\lambda = 430,5$  нм, імовірно, належать групі СО ( $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ ). Лінія з довжиною хвилі  $\lambda = 486,1$  нм належить атому гідрогену ( $H_\beta$  серія Бальмера). Підкреслимо, що функція збудження даної лінії корелює з функцією її збудження, яка була отримана в роботі [90] (див. рис. 4.9). Слід додати, що відносна інтенсивність лінії  $H_\beta$  у випадку аденіну (див. рис. 4.6) помітно більша, ніж у гуаніну (див. рис. 4.1). Це може служити підставою для висновку про те, що дисоціативні процеси з утворенням збуджених атомів гідрогену для аденіну є більш ефективні ніж у гуаніну.

Щодо випромінювання самої молекули, то відповідно до розрахунків енергетичних станів молекули аденіну (таблиця 4.2), перший синглетний стан, перехід з якого в основний стан і проявляється у виді флюоресценції, проявляється при довжині хвилі  $\lambda = 295,16$  нм (Gaussian) та  $\lambda = 289,69$  нм (HyperChem). І справді, на рис. 4.7 спостерігається смуга з  $\lambda = 287,1$  нм, що в межах похибки співпадає з теоретичними розрахунками, а також співпадає з результатами роботи [22]. На рис. 4.6 дана смуга також спостерігається, однак її інтенсивність дуже мала. Однак, у більшості експериментальних робіт [4, 24, 29, 84] по вивченню люмінесценції молекул аденіну, на думку авторів вказаних досліджень, флюоресценція спостерігається у більш дальній області спектру. На рис. 4.6 в області довжин хвиль 328,2 – 342,6 нм спостерігається широка смуга, яку можна трактувати як фосфоресценцію молекул аденіну і даний висновок співпадає з думкою авторів робіт [4, 22, 29].

Фосфоресценція молекул аденіну, згідно із розрахунки, має спостерігатися при довжинах хвиль  $\lambda = 559,36$  нм (Gaussian) та  $\lambda = 465,54$  нм (HyperChem). Але на рис. 4.6 та 4.7 не видно смуги помітної інтенсивності, яку можна трактувати, як фосфоресценцію аденіну і лише в роботах [84, 85] фосфоресценція аденіну спостерігалася в околі довжини хвилі  $\lambda = 468$  нм. У роботах [4, 22, 29], за твердженням авторів цих робіт, фосфоресценція аденіну проявляється при менших довжинах хвиль і залежить від джерела збудження та від умов приготування зразків (у виді пучка, розчину, плівок та рН розчину). На нашу думку, фосфоресценція молекул аденіну спостерігається в районі довжин

хвиль 406,5 – 422,5 нм, де на рис. 4.6 та 4.7 спостерігається широка смуга у виді «підкладки» і узгоджується з результатами робіт [4, 22, 29].

Таблиця 4.2

Розрахунки енергетичних рівнів молекули аденіну, отримані за допомогою програм Gaussian та HyperChem

Gaussian			HyperChem		
$\lambda$ , нм	Сила осцилятора	Енергетичний стан	$\lambda$ , нм	Сила осцилятора	Енергетичний стан
267,05	0,0071	Синглетний	274,56	0,287	Синглетний
274,36	0,0009	Синглетний	289,69	0,256	Синглетний
281,99	0,1734	Синглетний	335,29	0,000	Триплетний
295,16	0,2591	Синглетний	405,75	0,000	Триплетний
251,12	0,000	Триплетний	465,54	0,000	Триплетний
255,25	0,000	Триплетний			
277,23	0,000	Триплетний			
282,06	0,000	Триплетний			
294,48	0,000	Триплетний			
300,52	0,000	Триплетний			
304,72	0,000	Триплетний			
392,32	0,000	Триплетний			
431,95	0,000	Триплетний			
559,36	0,000	Триплетний			

Хочемо відмітити також, що більшість смуг, які спостерігаються на спектрах аденіну, спостерігаються і в спектрах гуаніну. На нашу думку, це зумовлено тим, що обидві молекули є пуриновими основами і відрізняються

лише одним атомом кисню і при фрагментації молекул електронами утворюються однакові фрагменти.

#### 4.4. Висновки до розділу 4

1. Вперше отримані спектри люмінесценції молекул гуаніну під дією електронного пучка з енергією 20, 40, 60, 80 та 100 еВ методом паронаповненої комірки та спектр люмінесценції електричного розряду в парах молекул гуаніну в області довжин хвиль 200-500 нм. У спектрах виразно проявляються 19 молекулярних смуг і ліній, запропонована їх ідентифікація.

2. Отримано спектри люмінесценції молекул аденіну під дією електронного пучка з енергією 20, 40, 60, 80 та 100 еВ методом паронаповненої комірки та спектр люмінесценції електричного розряду в парах молекул аденіну в області довжин хвиль 200-500 нм. У спектрах виразно проявляються 22 молекулярних смуг і ліній, запропонована їх ідентифікація.

3. 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 іону.

4. 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.

5. Напівемпіричним методом ZINDO/S, який входить до пакету програм Gaussian 09W та HyperChem 8.0.8, розраховані енергії збудження молекул гуаніну та аденіну.



## 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. Виміряний 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.

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

## ЛІТЕРАТУРА

1. М.И. Суховия, В.Н. Славик, И.И. Шафраньош, Л.Л. Шимон. Особенности взаимодействия молекул оснований нуклеиновых кислот с электронами малых энергий // Биополимеры и клетка. – Т. 7, № 6. – 1991. – С. 77-82.
2. O.B. Shpenik, N.M. Erdevdy, V.V. Zvenighorodsky, L.G. Romanova. Luminescence of cytosine vapor excited by slow electrons // Journal of Applied Spectroscopy. – V. 80, № 1. – 2013. – С. 43-46.
3. 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.
4. Н.М. Эрдевди, В.В. Звенигородский, О.Б. Шпенник, Л.Г. Романова. Возбуждение молекулы аденина медленными электронами // Оптика и спектроскопия. – Т. 114, № 1. – 2013. – С. 51–56.
5. I.I. Shafranyosh, M.I. Sukhoviya. Electron impact excitation of gas-phase thymine molecules // Optics and Spectroscopy. – V. 102, №. 4. – 2007. – P. 500–502.
6. I.I. Shafranyosh, M.I. Sukhoviya. Inelastic collisions of the uracil molecules with electrons // The Journal of Chemical Physics. – V. 137. – 2012. – P. 184303 (6pp).
7. Ю.А. Владимиров, А.Я. Потапенко. Физико-химические основы фотобиологических процессов. – Москва: Высшая школа, 1989. – 200 с.
8. Мак-Даниель И. Процессы столкновений в ионизованных газах. – Москва: Мир, 1967. – 608 с.
9. С.Э. Фриш. Оптические спектры атомов. – Москва: Государственное издательство физ-мат литературы, 1963. – 640 с.
10. Скубенич В.В., Запесочный И.П. Возбуждение двухатомных молекул при столкновениях с моноэнергетическими электронами // Химия высоких энергий. – Т. 9, №5. – 1975. – С. 387-395.

11. 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.
12. A.D. Hershey, M. Chase. Independent Functions of Viral Protein and Nucleic Acid in Growth of Bacteriophage // Journal of General Physiology – V. 36, №1. – 1952. – P. 39-56.
13. O.T. Avery, C.M. MacLeod, M. McCarty. Studies on the Chemical Nature of the Substance Inducing Transformation of Pneumococcal Types. // Journal of Experimental Medicine. – V.79, №2. – 1944. – P. 137-158.
14. Калинин И.П., Мосичев В.И. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Часть III. – Санкт-Петербург, 2002. – 692 ст.
15. D. Voet, W.B. Gratzer, R.A.Cox, P. Doty. Absorption spectra of nucleotides, polynucleotides, and nucleic acids in the far ultraviolet // Biopolymers. – V. 1. – 1963. – P. 193-208.
16. T. Yamada, H. Fukutome. Vacuum ultraviolet absorption spectra of sublimated films of nucleic acid bases // Biopolymers. – V. 6. – 1968. – P 43-45.
17. I.P. Vinogradov, V. Zemskikh, N.Ya. Dodonova. Absorption spectra of nucleic acid bases (110-300 nm) and their luminescence excited in VUV spectral region // Optics and Spectroscopy. – V. 34. – 1974. – P. 596-599.
18. M. Isaakson. Interactions of 25 keV electrons with the nucleic bases, adenine, thymine and uracil. 1. Outer shell excitation // The Journal of Chemical Physics. – V. 56. – 1972. – P. 1803-1812.
19. H.C. Borresen. On the luminescence properties of some purines and pyrimidines // Acta Chemica Scandinavica. – Vol 17. – 1963. – P. 921-929.
20. S. Udenfriend, P. Zaltman. Fluorescence Characteristics of Purines, Pyrimidines and Their Derivatives: Measurement of Guanine in Nucleic Acid Hydrolyzates // Analytical biochemistry. – Vol 3. – 1962. – P. 49-59.
21. E. Wallas. Fluorescence of adenine and inosine nucleotides // Acta Chemica Scandinavica. – Vol 17. – 1963. – P. 461-463.

22. 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.
23. S. Basu, R.B Cundali, M.W. Jones, G.O. Philips. The dependence of DNA luminescence on excitation wavelength in the UV/VUV region // Chemical Physics Letters. – V. 53, №3. – 1978. – P. 439-442.
24. N.Ya. Dodonova, M.N. Kiseleva. Luminescence of nucleic acids and related compounds excited in VUV spectral region // Izvestiya Akademii Nauk SSSR. – V 39. – 1975. – P. 2232-2234.
25. M.N. Kiseleva, N.Ya. Dodonova, V.K. Sidorin, G.P. Startzev. Luminescence of nucleic acid components by excitation 120-260 nm and their diffusion reflection spectra // Vestnik Leningrad Univ. Ser. Fiz. Khim. – V. 16. – 1978. – P. 52-60.
26. A.B. Trofimov, J. Schirmer, V.B. Kobychiev, A.W. Potts, D.M.P. Holland, L. Karlsson. Photoelectron spectra of the nucleobases cytosine, thymine and adenine // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. – V. 39. – 2005. – P. 305-329.
27. P.J.M. van der Burgt. Electron impact fragmentation of cytosine: partial ionization cross sections for positive fragments // The European Physical Journal D. – V. 68. – 2014. – P. 135 (7pp).
28. D.A. Sukhov, N.Ya. Dodonova, F.I. Vilessov. Investigation of photoemission of nucleic acids and parent molecules in the spectral region of 120-250 nm // Biophysics. – V. 21. – 1976. – P. 817-819.
29. P.I. Honnas, H.B. Steen. X-ray and u.v.-induced excitation of adenine, thymine and the related nucleosides and nucleotides in solution at 77K // Photochemistry and Photobiology. – V. 11. – 1970. – P. 67-76.
30. A. Anders. DNA fluorescence at room temperature excited by means of a dye laser // Chemical Physics Letters. – V 81, № 2. – 1981. – P. 270-272.
31. В.Ю. Шпеник, В.В. Звенигородський, Ю.В. Жменяк, В.А. Кельман. Комплексне дослідження впливу фізичних факторів на властивості і

- характеристики цитозину. // Міжнародна конференція молодих учених і аспірантів. ІЕФ-2015, Ужгород, 18-22 травня 2015. Матеріали конференції – С. 124-125.
32. J.M. Rice, G.O. Dudek, M. Barber. Mass Spectra of Nucleic Acid Derivatives. Pyrimidines // Journal of the American Chemical Society. – V. 87, № 20. – 1965. – P. 4569-4576.
  33. J.M. Rice, G.O. Dudek. Mass Spectra of Nucleic Acid Derivatives. II. Guanine, Adenine, and Related Compounds// Journal of the American Chemical Society. – V. 89, № 11. – 1967. – P. 2719-2725.
  34. P.J.M. van der Burgt, F. Mahon, G. Barrett, M.L. Gradziel. Electron impact fragmentation of thymine: partial ionization cross sections for positive fragments // The European Physical Journal D. – V. 68. – 2014. – P. 151 (9pp).
  35. P.J.M. van der Burgt, S. Finnegan, S. Eden. Electron impact fragmentation of adenine: partial ionization cross sections for positive fragments // The European Physical Journal D. – V. 69. – 2015. – P. 173 (8pp).
  36. S. Feil, K. Gluch, S. Matt-Leubner, P. Scheier, J. Limtrakul, M. Probst, H. Deutsch, K. Becker, A. Stamatovic, T. D. Mark. Partial cross sections for positive and negative ion formation following electron impact on uracil // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. – V. 37. – 2004. – P. 3013-3030.
  37. H. Deutsch, K. Becker, S. Matt, T. D. Mark. Calculated cross sections for the multiple ionization of neon and silicon atoms by electron impact // Plasma Physics and Controlled Fusion. – V. 40. Is. 10. – 1998. – P. 1721-1727.
  38. H. Deutsch, P. Scheier, S. Matt-Leubner, K. Becker, T.D. Mark. A detailed comparison of calculated and measured electron-impact ionization cross sections of atoms using the Deutsch–Mark (DM) formalism // International Journal of Mass Spectrometry. – V. 243. Is. 3. – 2005. – P. 215-221.
  39. И.И. Шафраньош, М.И. Суховия, М.И. Шафраньош, Л.Л. Шимон. Процессы образования положительных и отрицательных ионов молекул тимина,

- инициируемые медленными электронами // Журнал технической физики. – Т. 78. В. 12. – С. 7-11.
40. I.I. Shafranyosh, M.I. Sukhoviya, M.I. Shafranyosh. Absolute cross sections of positive- and negative-ion production in electron collision with cytosine molecules // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. – V. 39. – 2006. – P. 4155-4162.
  41. M.A. Rahman, E. Krishnakumar. Electron ionization of DNA bases // The Journal of Chemical Physics. – V. 144. – 2016. – P. 161102 (5pp).
  42. P. Bernhardt, H.G. Paretzke. Modeling of ultrasoft X-ray induced DNA damage using structured higher order DNA targets // International Journal of Mass Spectrometry. – V. 223-224. – 2003. – P. 579-597.
  43. P. Mozejko, L. Sanche. Cross section calculations for electron scattering from DNA and RNA bases // Radiation and Environmental Biophysics. – V. 42 №3. – 2003. – P. 201-211.
  44. A. Peudon, S. Edel, M. Terrissol. Molecular basic data calculation for radiation transport in chromatin // Radiation Protection Dosimetry. – V. 122, Issue 1-4. – 2006. – P. 128-135.
  45. J.N. Bull, J.W.L. Lee, C. Vallance. Absolute electron total ionization cross-sections: molecular analogues of DNA and RNA nucleobase and sugar constituents // Physical Chemistry Chemical Physics. – V. 16. – 2014. – P. 10743-10752.
  46. W.M. Huo, C.E. Dateo, G.D. Fletcher. Molecular data for a biochemical model of DNA damage: Electron impact ionization and dissociative ionization cross sections of DNA bases and sugar-phosphate backbone // Radiation Measurements. – V. 41, Is. 9-10. – 2006. – P. 1202-1208.
  47. M. Vinodkumar, C. Limbachiya, M. Barot, M. Swadia, A. Barot. Electron impact total ionization cross sections for all the components of DNA and RNA molecule // International Journal of Mass Spectrometry. – V. 339-340. – 2013. – P. 16-23.

48. C. Champion. Quantum-mechanical predictions of electron-induced ionization cross sections of DNA components // *The Journal of Chemical Physics*. – V. 138. – 2013. – P. 184306 (8pp).
49. Е.Н. Ильина, В.М. Говорун. Масс-спектрокопия нуклеиновых кислот в молекулярной медицине // *Биоорганическая химия*. – Том 35, №2. – 2009. – С. 149-164.
50. Bo Qiu, Hai Luo. Desorption electrospray ionization mass spectrometry of DNA nucleobases: implications for a liquid film model // *Journal of Mass Spectrometry*. – V. 44. – 2009. – P. 772-779.
51. B. Barc, M. Ryszka, J. Spurrell, M. Dampc, P. Limao-Vieira, R. Parajuli, N. J. Mason, S. Eden. Multi-photon ionization and fragmentation of uracil: Neutral excited-state ring opening and hydration effects // *The Journal of Chemical Physics*. – V. 139. – 2013. – P. 244311 (10pp).
52. H.-W. Jochims, M. Schwell, H. Baumgartel, S. Leach. Photoion mass spectrometry of adenine, thymine and uracil in the 6–22 eV photon energy range // *Chemical Physics*. – V. 314. – 2005. – P. 263–282.
53. L. Chen, R. Bredy, J. Bernard, G. Montagne, A. R. Allouche, S. Martin. Fragmentation of singly charged adenine induced by neutral fluorine beam impact at 3 keV // *The Journal of Chemical Physics*. – V. 135. – 2011. – P. 114309 (10pp).
54. В.В. Афросимов, А.А. Басалаев, Ю.Г. Морозов, М.Н. Панов, О.В. Смирнов, Э.А. Тропп. Фрагментация молекул аденина и урацила при захвате электронов в столкновении с ионами // *Журнал технической физики*. – Том 82, Вып. 5. – 2012. – С. 16-23.
55. I.I. Shafranyosh, M.O. Margitich. Electron-impact ionization of the metastable  $\text{Mg} (\dots 2p^6 3s^3 p^3 P_{0,2})$  atoms // *Zeitschrift für Physik D*, V.37, №2. – 1996. – P. 97–101.
56. Пирс Дж. Р. Теория и расчет электронных пушек: Пер. с англ. Скродцкого Г.В. – Москва: Советское радио, 1956. – 216 с.



57. В.М. Кельман, С.Я. Явор. Электронная оптика. – Ленинград: Издательство АН СССР, 1963. – 362 с.
58. В.И. Малышев. Введение в экспериментальную спектроскопию. – Москва: Наука, 1979. – 480 с.
59. А.Н.Зайдель, Г.В.Островская, Ю.И.Островский. Техника и практика спектроскопии. – Москва: Наука, 1976. – 362 с.
60. В.Г. Заикин; А.В. Варламов, А.И. Микая, Н.С. Простаков. Основы масс-спектрометрии органических соединений. – Москва: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2001. – 286 с.
61. I.S. Buchelnikova. Cross sections for the capture of slow electrons by O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O molecules and molecules of halogen compounds // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – V. 35. №5. – 1959. – P. 1119-1130.
62. D. Rapp, P. Englander-Golden. Total cross sections for ionization and attachment in gases by electron impact. I. Positive ionization // The Journal of Chemical Physics. – V 43. – 1964. – P. 1464-1479.
63. Н.А. Шеховцов. Магнитные масс-спектрометры. – Москва: Атомиздат, 1971. – 231 с.
64. Кассандрова О.Н., В.В. Лебедев. Обработка результатов наблюдений. – Москва: Наука, 1970. – 109 с.
65. Зайдель А.Н. Ошибки измерений физических величин. – Ленинград: Наука, 1974. – 108 с.
66. Г. Месси и Е. Бархоп. Электронные и ионные столкновения. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1958. – 606 с.
67. O. Plekan, V. Feyer, R. Richter, M. Coreno, M. de Simone, K.C. Prince. Photofragmentation of guanine, cytosine, leucine and methionine // Chemical Physics. – V. 334. – 2007. – P. 53-63.
68. 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.

69. 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*. – V. 140. – 2014. – P. 175101 (15pp).
70. J. Lin, C. Yu, S. Peng, I. Akiyama, K. Li, Li Kao Lee, P.R. LeBreton. Ultraviolet photoelectron studies of the ground-state electronic structure and gas-phase tautomerism of purine and adenine // *Journal of the American Chemical Society*. – V. 102. – 1980. – P. 4627-4631
71. N.S. Hush, A.S. Cheung. Ionization potentials and donor properties of nucleic acid bases and related compounds // *Chemical Physics Letters*. – V. 34, Is. 1. – 1975. – P. 11-13.
72. A.N. Zaviropulo, O.B. Shpenik, A.S. Agafonova. Electron impact ionization of gas-phase guanine near the threshold // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. – V. 42, № 2 – 2009. – P. 025101 (6pp).
73. А.А. Полякова. Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений. – Москва: Химия, 1993. – 248 с.
74. M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model // *Journal of the American Chemical Society*. – V. 107, Is. 13. – 1985. – P. 3902-3909
75. T. Clark. *A Handbook of Computational Chemistry*. – New York: John Wiley and Sons, 1985. – 335 p.
76. М. Шлютер, Л. Шэм. Теория функционала плотности // *Физика за рубежом. Сборник статей*. – Москва: Мир, 1983. – С. 179-203
77. 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.

78. Huber K.P., Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. IV. Constants of diatomic molecules. – New York: Van Nostrand Reinhold, 1979. – 716 p.
79. Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. III. Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules. – New Jersey: Van Nostrand, 1966. – 745 p.
80. Pearse R.W., Gaydon A.G. The identification of molecular spectra. – London: Chapman, 1963. – 562 p.
81. Skubenich V.V., Zapesochnyi I.P. Excitation of diatomic molecules by collisions with monoenergetic electrons // High Energy Chemistry. – V. 9. № 5. – 1975. – P. 339-346.
82. C.J. Tiessen, J.A. Trocchi, J.D. Hein, J. Dech, W. Kedzierski, J.W. McConkey. VUV study of electron impact dissociative excitation of thymine // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. – V. 49, № 12 – 2016. – P. 125204 (4pp).
83. Дегтяренко Н.Н. Описание программных пакетов для квантовых расчетов наносистем: учебное пособие. Москва: МИФИ, 2008. – 180 с.
84. N.Ya. Dodonova. Vacuum UV – photophysics and photochemistry of biomolecules // Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology – V. 18. – 1993. – P 111-121.
85. V.G. Tatake, T.S. Desai, P.V. San. Isothermal luminescence and thermoluminescence of nucleic acid bases following  $\gamma$ -irradiation // Photochemistry and Photobiology. – V. 24. – 1976. – P. 463-472.
86. М.М. Повч. Исследование процессов возбуждения молекул окиси азота при столкновениях с медленными электронами // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Ужгород, 1974. – 154 с.
87. А.Р. Стриганов, Н.С. Свентицкий. Таблицы спектральных линий нейтральный атомов и ионизованных атомов. Москва: Атомиздат, 1966. – 899 с.

88. 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.
89. 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.
90. R.S. Freund, J.A. Schiavone, D.F. Brader. Dissociative excitation of  $H_2$ : Spectral line shapes and electron impact cross sections of the Balmer lines // The Journal of Chemical Physics. – V. 64, №3. – 1976. – P. 1122-1127.