

**ВІДГУК**  
офіційного опонента  
на дисертаційну роботу Свиди Юрія Юрійовича  
«Процеси збудження та іонізації молекул аденіну та гуаніну електронним ударом» представленої на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук  
за спеціальністю 01.04.04 – фізична електроніка

Дослідження фізико-хімічних процесів взаємодії різних біомолекул з електронами малих та великих енергій є важливою задачею. Дуже актуальними тут є біофізичні, біохімічні та всілякі структурні наслідки викликані цими процесами у клітинах організмів. Процеси збудження-дезбудження, іонізації-рекомбінації, різноманітні механізми дисоціації-асоціації та випромінювання молекул зумовлені саме взаємодією з електронами, як зовнішнього так і внутрішнього опромінювання.

Дві нуклеїнові кислоти ДНК та РНК це макромолекули (біополімери), що побудовані з біомолекул азотистих основ аденіну, тиміну, гуаніну, урацилу і цитозину. Білки є третьою макромолекулою, біополімером, яка побудована з таких біомолекул як протеїногенні “замінні” та “незамінні”  $\alpha$ -амінокислоти. Тому, вкрай необхідною є інформація про характеристики елементарних процесів взаємодії цих складових макромолекул з низькоенергетичними електронами. Такими характеристиками є: енергетичні пороги перебігу тих чи інших реакцій, енергії зв’язків, енергії появи нейтральних і заряджених фрагментів, перерізи збудження, іонізації та пружного розсіювання, ймовірності випромінювання ліній у широкому діапазоні довжин хвиль.

Вищевикладене показує актуальність теми дисертаційної роботи Свиди Ю.Ю., яка присвячена комплексному, експериментальному і теоретичному, дослідженню біомолекул аденіну та гуаніну у процесах їх іонізації електронним ударом і у процесах збудження їх спектрів електронним ударом та у тліючому розряді. Вивчалися мас-спектри, енергетичні залежності повних перерізів іонізації та парціальних перерізів, пов’язаних з утворенням іонів фрагментів молекул при певній енергії, спектри випромінювання в УФ та видимій областях довжин хвиль, функції збудження певних ліній.

Дисертаційна робота пов’язана з напрямком наукових досліджень відділу електронних процесів Проблемної науково-дослідної лабораторії фізичної електроніки кафедри квантової електроніки ДВНЗ «УжНУ», що виконувалися за двома науково-дослідними темами: «Збудження біомолекул електронним ударом» (державна реєстрація № 0112U002897, 01.01.2013 – 31.12.2014 р.) та «Фізика процесів в плазмі джерел селективного ультрафіолетового і видимого випромінювання, іонів, наночастинок та кластерів» (державна реєстрація № 0116U004785, термін виконання: 01.01.2016 – 31.12.2018 р.).

Результати дисертаційної роботи отримані добре апробованими методами і тому сумнівів в їхній достовірності немає. Такими методами є: мас-спектроскопічний метод для вивчення мас-спектрів молекул та парціальних перерізів іонізації; метод 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.

Основні результати представлені в 16 наукових працях, з них 7 статей у фахових наукових журналах та 9 тез міжнародних наукових конференцій.

Дисертаційна робота Свиди Ю.Ю. являє собою рукопис, який складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел із 90 найменувань. Загальний обсяг роботи становить 132 сторінки. Робота містить 76 рисунків та 9 таблиць.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету, визначено завдання, об'єкт, предмет і методи дослідження, відображено наукову новизну, практичне значення одержаних результатів, визначено особистий внесок здобувача. Наведено зв'язок дисертаційної роботи з науковими темами. Представлені відомості про апробацію результатів дисертації, публікації та описано структуру роботи.

У **першому розділі** представлено загальний фізичний опис процесів збудження та іонізації молекул азотистих основ нуклеїнових кислот. Дано огляд літератури з методів і результатів досліджень таких біомолекул при їх взаємодії з низькоенергетичними (енергії до 200 еВ) електронами, фотонами (УФ, рентгенівськими та синхротронними) та швидкими атомними частинками (атомами та іонами).

У **другому розділі** описані експериментальні установки та методики досліджень процесів збудження та іонізації біомолекул електронним ударом. Біомолекули у газовій фазі досліджували за допомогою 3-х методів: для дослідження процесів збудження – метод паронаповненої комірки з тліючим розрядом низького тиску; для мас-спектрометричних досліджень – метод паронаповненої комірки; для визначення абсолютних величин та енергетичних залежностей перерізів утворення позитивних іонів – метод електронного та молекулярного пучків, що перетинаються. Детально розглянуто характеристики електронного пучка – калібрування енергетичної шкали (за положенням резонансного піку утворення йону  $\text{SF}_6^-$ ) та енергетична неоднорідність. Представлена експериментальна методика дослідження процесів збудження біомолекул методом паронаповненої комірки та реєстрації їх випромінювання.

Наведено основні вузли експериментальної установки для пучків електронів та молекул, що перетинаються. Описано режими роботи системи реєстрації для визначення абсолютного перерізу іонізації або для визначення енергетичної залежності перерізу іонізації. Розглянуто 4 етапи процесу досліджень у цих вимірюваннях. Мас-спектрометричний аналіз продуктів реакцій, необхідний для визначення парціальних перерізів утворення позитивних іонів фрагментів біомолекул забезпечувався використанням мас-спектрометру серійного виробництва.

Приведено обговорення контрольних вимірів та експериментальних похибок для всіх видів проведених досліджень.

**Третій розділ** представляє результати досліджень процесів іонізації біомолекул аденіну та гуаніну електронним ударом. Мас-спектри цих біомолекул дуже подібні, тому що склад гуаніну ( $m/z=151$ ) відрізняється від аденіну ( $m/z=135$ ) наявністю атома кисню. В роботі ці спектри зняті при енергії

електронів 95 еВ та мають певні загальні властивості: наявність дуже інтенсивних ліній, що відповідають однозарядним материнським іонам; наявність однакових груп ліній з різною інтенсивністю у відповідних групах; відсутні лінії двозарядних молекулярних іонів; відсутність легких – дво- та триатомних – іонних фрагментів.

Виміряні, з абсолютною похибкою 0.2 еВ, енергії однократної іонізації аденіну та гуаніну непогано узгоджуються з даними інших авторів. Проведені теоретичні розрахунки цих порогів іонізації на 0.8 еВ менші за виміряні значення.

Використання запропонованої методики знаходження концентрації молекулярного пучка в області його взаємодії з пучком електронів дозволило визначити абсолютні величини повних перерізів іонізації та їх енергетичних залежностей для молекул аденіну та гуаніну в інтервалі енергій електронів від порогів до 200 еВ. Отримано, що максимальне значення повного перерізу іонізації аденіну є при енергії 90 еВ і рівне  $(2.8 \pm 0.6) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$  та для гуаніну  $(3.2 \pm 0.7) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$  при 88 еВ. Проведено порівняння величини і поведінки повних перерізів з експериментальними та теоретичними даними які є в літературі. Важливо зауважити, що в експериментальних дослідженнях абсолютну величину повного перерізу іонізації аденіну та гуаніну отримують шляхом нормування на теоретичний розрахунок. В даній роботі абсолютизація повних перерізів іонізації проводиться тільки експериментальним шляхом.

За отриманими величинами визначено абсолютні значення парціальних перерізів утворення іонів найбільш ймовірних фрагментів цих молекул при енергії бомбардуючих електронів 95 еВ. Зокрема, при цій енергії визначені досить великі абсолютні величини перерізів утворення материнських позитивних іонів молекул аденіну та гуаніну –  $0.7 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$  та  $1.01 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ . Ці перерізи становлять значну частку у повних перерізах. Також отримано, що поява певних іонних фрагментів характеризується значними, більше  $10^{-17} \text{ см}^2$ , перерізами утворення. Зокрема, для аденіну це 7 таких фрагментів, а для гуаніну 8. Зауважимо, що серед фрагментів цих молекул є тільки по 2 однакових. Всього оцінено перерізи утворення 25 фрагментів молекули аденіну ( $m/z=27-135$ ) та 19 фрагментів молекули гуаніну ( $m/z=27-152$ ).

Дуже важливою науковою рисою роботи є проведення квантово-хімічних розрахунків структурних характеристик молекул та їх іонів за допомогою напівемпіричних методів програмного пакету HyperChem 8.0. Це дозволило визначити найбільш імовірні схеми і канали, та основні шляхи фрагментації молекул аденіну і гуаніну під дією електронного удару. Використано думку, що для багатоатомної фрагментації молекулярних іонів необхідний одночасний розрив хоча б двох зв'язків.

**Четвертий розділ** представляє результати експериментальних досліджень спектрів випромінювання молекул аденіну та гуаніну та їх фрагментів в УФ та видимій областях довжин хвиль. Використані 2 види фізичних умов збудження молекул – паронаповненої комірки з різними енергіями електронів у пучку та при тліючому розряді. Проведена ідентифікація цих спектрів.

Спектри отримані у тліючому розряді містять більшу кількість ліній молекулярних смуг та атомарних переходів ніж у методі паронаповненої

комірки. Зокрема, у спектрах молекули гуаніну, отриманих за методом паронаповненої комірки виразно проявляються 19 ліній, а у методі з розрядом ще додатково 9 ліній. Аналогічно, спектри молекули аденіну містять 22 лінії та додатково 15 ліній. Можливо це є наслідком значно більшої кількості різноманітних процесів у плазмі тліючого розряду. Кількість ліній, отриманих за методом паронаповненої комірки та їх інтенсивність збільшуються з ростом енергії електронів. Серед цих ліній у спектрах даних молекул є як з однаковою, так і з близькими за довжинами хвиль.

В даній дисертаційній роботі також були визначені функції збудження найбільш інтенсивних смуг, що спостерігаються в спектрах випромінювання молекул аденіну та гуаніну. Збудження відбувається електронами з енергіями від порогів ( $\sim 10$  eV) до 100 eV. Загальною рисою функцій збудження є те, що після порогового зростання вони мають пологий вигляд з достатньо широкими, декілька електронвольтів, максимумами.

Для впевненої ідентифікації ліній у спектрах випромінювання молекул були використані мас-спектри (для ліній, що випромінюються іонами), дані про ефективні перерізи повної та дисоціативної іонізації електронним ударом та фотоemisійні спектри багатоатомних хімічних сполук. В дисертаційній роботі також були проведені теоретичні розрахунки енергій збудження молекул напівемпіричним методом ZINDO/S, який входить до двох пакетів програм Gaussian 09W та HyperChem 8.0.8.

Стверджується, що при взаємодії молекул аденіну та гуаніну з електронами проходять однакові процеси із збудження одних і тих самих фрагментів. Це процеси збудження електронних рівнів вихідної молекули і молекулярного іону та процеси дисоціації, що призводять до збудження та до іонізації зі збудженням.

У **висновках** автор підсумовує основні результати дисертаційної роботи.

Результати дисертаційної роботи мають наукову новизну і науково цінні. **Наукова новизна** результатів дослідження дисертаційної роботи полягає у наступному:

1. Виміряні мас-спектри молекул аденіну і гуаніну, утворені при взаємодії молекул з електронами з енергією 95 eV. За цими спектрами та з використанням квантово-хімічних розрахунків визначені та проаналізовані різні схеми, канали та ланцюжки фрагментації молекул. Зокрема, отримано, що для аденіну це 7 позитивних іонів фрагментів, а для гуаніну 8 таких фрагментів. Серед них є тільки по два однакових фрагмента. Важливо, що утворення фрагментів характеризується значними, більше  $10^{-17}$  см<sup>2</sup>, перерізами.

2. Вперше визначені абсолютні величини та енергетичні залежності повних перерізів утворення позитивних іонів молекул аденіну та гуаніну від порогів до 200 eV. Зокрема, максимальне значення повного перерізу іонізації аденіну є при енергії 90 eV і рівне  $(2.8 \pm 0.6) \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup>. Для гуаніну максимальне значення повного перерізу іонізації відповідає  $(3.2 \pm 0.7) \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup> при 88 eV.

3. Вперше при енергії 95 eV визначені абсолютні значення парціальних перерізів, що відповідають утворенню іонних фрагментів при зіткненнях молекул аденіну та гуаніну з електронами. Зокрема, при цій енергії вперше визначені абсолютні величини перерізів утворення материнських позитивних

іонів молекул аденіну та гуаніну. Вони досить великі –  $0.7 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$  для аденіну та  $1.01 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$  для гуаніну – та становлять значну частку – майже чверть та третину, відповідно – у повних перерізах.

4. Досліджені та в певній мірі ідентифіковані спектри випромінювання молекул аденіну і гуаніну та їх фрагментів в діапазоні довжин хвиль 250-500 нм. Використано два види збудження молекул – електронним пучком та при тліючому розряді. Для молекул гуаніну дані дослідження виконані вперше.

5. Виміряні функції збудження найбільш інтенсивних ліній у спектрах випромінювання молекул аденіну і гуаніну та їх фрагментів, що ініційовані електронами з енергіями від порогу ( $\sim 10 \text{ eV}$ ) до  $100 \text{ eV}$ .

Результати, приведені в дисертаційній роботі Свиди Ю.Ю., мають важливе перспективне практичне та методичне значення у біофізиці, біохімії, мікробіології. Отримані дані та використані методики можуть бути використані: для кількісної оцінки структурних змін у молекулах ДНК/РНК та у їх складових при зовнішньому та внутрішньому опромінюванню електронами та у низькотемпературній плазмі; для вдосконалення відомих та створення нових методів захисту від впливу малих доз радіації; для визначення абсолютних величин повних перерізів іонізації біомолекул; для дослідження люмінесцентних властивостей біомолекул в різних фізичних умовах.

Отже, зроблені автором висновки разом з приведеними в дисертації результатами підтверджують наукову та практичну цінність роботи, а також її новизну.

Загалом дисертаційна робота Свиди Ю.Ю. є завершеним науковим дослідженням, містить важливі результати і має наукову новизну. Автореферат розкриває основні результати і положення, що захищаються та вірно відображає зміст дисертаційної роботи.

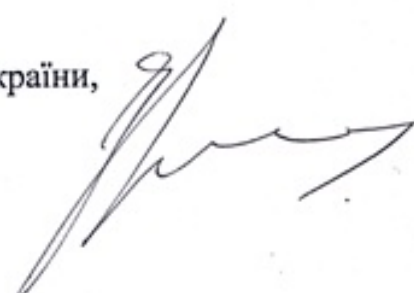
До дисертаційної роботи Свиди Ю.Ю. слід зробити, на мою думку, наступні зауваження і побажання:

- доцільно було б у розділі 1 коротко навести сучасні теоретичні відомості – уявлення, поняття, наближення, моделі – про досліджувані процеси взаємодії молекул з електронами – іонізації, дисоціативної іонізації, збудження з подальшим випромінюванням;
- треба було б у розділі 2 надати методику визначення енергій іонізації молекул аденіну та гуаніну з енергетичної порогової поведінки перерізів іонізації, а у розділі 3 дати більш змістовне обговорення цих виміряних даних разом з розрахованими величинами;
- використати у розділі 3 достатньо прості формули для обчислення перерізів іонізації, наприклад формул Лотца, Гризінського, що дозволило б оцінити перерізи та порівняти зі знайденими;
- у розділі 4 доцільно було б вказати на найважливіші процеси елементарних зіткнень, що спричиняють збудження молекул аденіну та гуаніну та їх фрагментів у плазмі тліючого розряду.
- у тексті дисертації та авторефераті зустрічаються граматичні помилки, описки, нечіткі висловлювання та сленгові наукові вирази.

Але, ці зауваження та побажання носять, в основному, методичний характер та не ставлять під сумнів цінність, новизну і правильність наукових результатів дисертаційної роботи та не впливають на хороше враження від неї.

Вважаю, що дисертаційна робота Свиди Ю.Ю. на тему «Процеси збудження та іонізації молекул аденіну та гуаніну електронним ударом» за значенням і новизною отриманих наукових результатів в повній мірі відповідає вимогам "Порядку присудження наукових ступенів", затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567, а її автор Свида Юрій Юрійович заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.04 – фізична електроніка.

Офіційний опонент,  
Інституту електронної фізики НАН України,  
доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник



Є.Ю. Ремета

Підпис Ремети Є.Ю. засвідчую

Вчений секретар ІЕФ НАН України,  
кандидат хімічних наук



Л.Г. Романова