

УДК 533.9; 539.2

В.Ю.Шпенік¹, В.В.Звенигородський², Ю.В.Жменяк²,
В.А.Кельман², М.І.Мигович², С.П.Улусова²

¹ Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000

² Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська, 21, Ужгород, 88017
e-mail: shpenik@hotmail.com

СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТИМІНУ ТА ЦИТОЗИНУ В ГАЗОВОМУ РОЗРЯДІ

Досліджено спектри випромінювання високовольтного імпульсно-періодичного розряду в сумішах парів цитозину і тиміну з гелієм та аргоном в інтервалі 250 – 1000 нм. Проаналізовано температурні зміни спектрів випромінювання. Результати досліджень засвідчують взаємодоповнюваність розрядного та електронного впливів та методів аналізу цих впливів (спектроскопічний та мас спектроскопічний) на складні органічні молекули.

Ключові слова: цитозин, тимін, імпульсний розряд, спектри випромінювання.

Вступ

Як добре відомо, носієм генетичної інформації в живих організмах є дезоксирибонуклеїнова кислота (ДНК). До складу ДНК входять нуклеїнові основи, які в свою чергу поділяються на дві групи: пуринові та піримідинові. Тимін і цитозин належать до піримідинових основ, оскільки основною складовою частиною цих молекул є піримідинове кільце (рис. 1).



Рис. 1. Структура молекул піримідину, тиміну та цитозину.

Видно, хімічна будова даних молекул насправді подібна.

Мета роботи полягала у вивченні спектрів випромінювання парів цитозину і тиміну в умовах газорозрядної плазми та впливу параметрів розряду на ці спектри.

Експериментальна частина

Для дослідження спектрів випромінювання вищезгаданих речовин у газовому розряді було використано спеціальну газорозрядну трубку (рис. 2) з

вклеєними мідними електродами, що охолоджувалися протічною водою. Довжина міжелектродного проміжку ~ 200 мм, внутрішній діаметр трубки 18 мм. Випромінювання виводилося через кварцові віконця на торцях трубки.

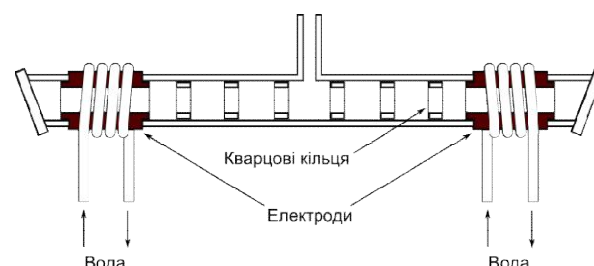


Рис. 2. Конструкція газорозрядної трубки.

В експериментах були використані препарати тиміну і цитозину виробництва фірми «Sigma Aldrich» чистотою 99,5%. Досліджувані речовини в порошкоподібному стані розміщувалися безпосередньо вздовж газорозрядного проміжку між електродами. Температура в процесі вимірів контролювалася платиновідієвою термопарою. Нагрів розрядної трубки здійснювався за рахунок саморозігріву.

Спектри випромінювання плазми розряду вимірювалися в діапазоні 250-1000 нм за допомогою дифракційного спектрометра MS7504 при оберненій дисперсії 8,78 нм/мм (гратка 150 мм⁻¹). Ширина вхідної щілини здебільшого становила 30 мкм. В якості детектора

випромінювання була використана CCD-камера HS101Hз кількістю пікселів 2048x122 та шириною пікселя 12 мкм відповідно. Експозиція при цьому складала 1 с, а спектральне розділення –0,3 нм.

В роботі були використані буферні гази гелій та аргон тиском біля 1 кПа. Збудження імпульсно-періодичного розряду здійснювалося із використанням високовольтного випрямляча (напруга кілька кВ) та тиратронного модулятора(частота повторення імпульсів 2-5кГц). Ємність накопичувального конденсатора становила 825 пФ.

На рис. 3 наведено загальну схему експериментальної установки:

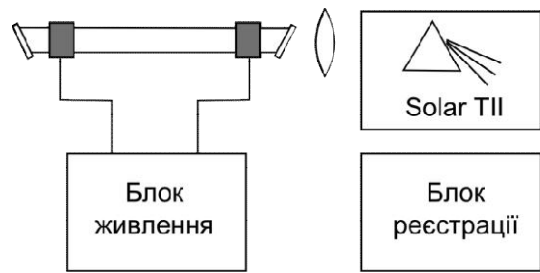


Рис. 3. Блок-схема експериментальної апаратури.

Спектри випромінювання розряду фіксувалися при різних температурах розрядної трубки, при цьому в спектрах спостерігалися певні зміни.

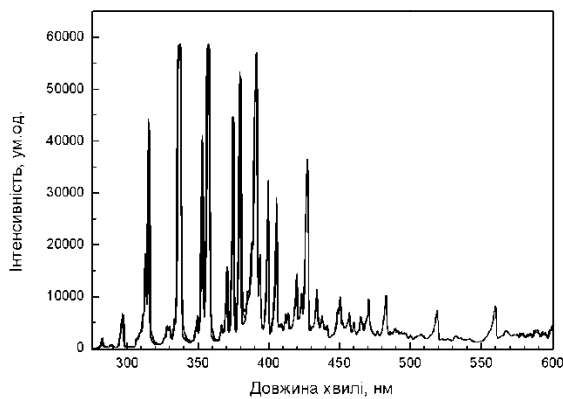


Рис. 4. Спектр випромінювання суміші пари цитозину з гелієм.

Результати та обговорення

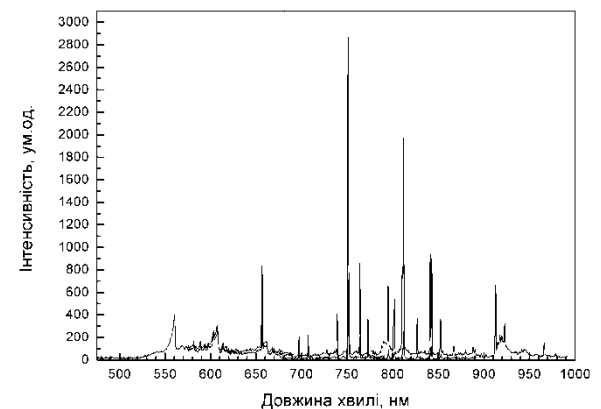
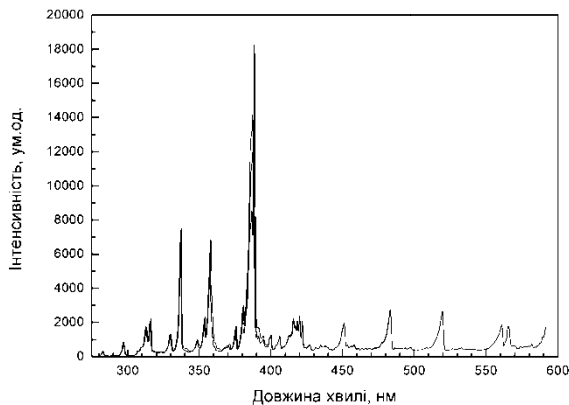
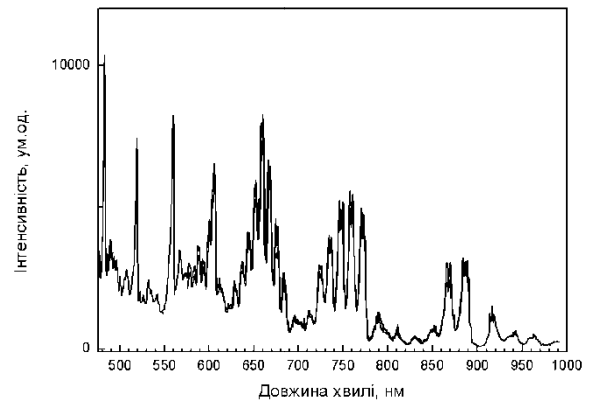
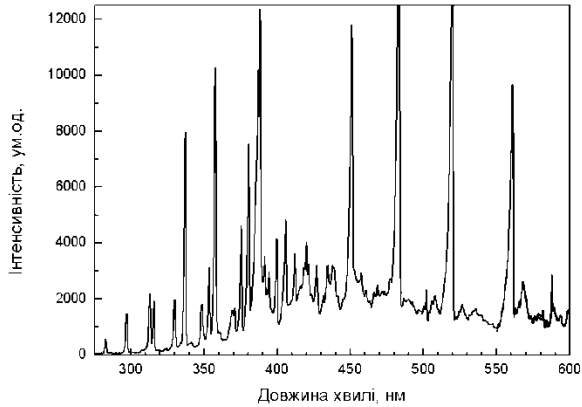


Рис. 5. Спектр випромінювання суміші пари цитозину з аргонном

Відзначимо, що розряди в сумішах інертних газів із цитозином вимагали по мірі збільшення температури розрядної трубки поступового, проте неухильного збільшення напруги на випрямлячі для підтримки горіння розряду. На наше переконання, ця особливість зумовлена ефективним прилипанням електронів до

молекул цитозину з утворенням негативних іонів [1] по мірі збільшення концентрації молекул цитозину зі збільшенням температури. В той же час, подібного явища не спостерігалося в розрядах з тиміном. Вважаємо, що це зумовлено переважанням утворення позитивних іонів над негативними [2].

Для спектрів суміші цитозину з гелієм (рис. 4) характерним є наявність у короткохвильовій ділянці спектра (275 – 435 нм) численних інтенсивних смуг випромінювання молекулярного азоту N_2 (таблиця 1). Молекулярні емісії в



області від 440 до 1000 нм значно слабкіші. При заміні гелію на аргон (рис. 5) інтенсивність випромінювання молекул азоту значно зменшується і на фоні такого зменшення сильніше виділяються смуги молекул чадного газу CO .

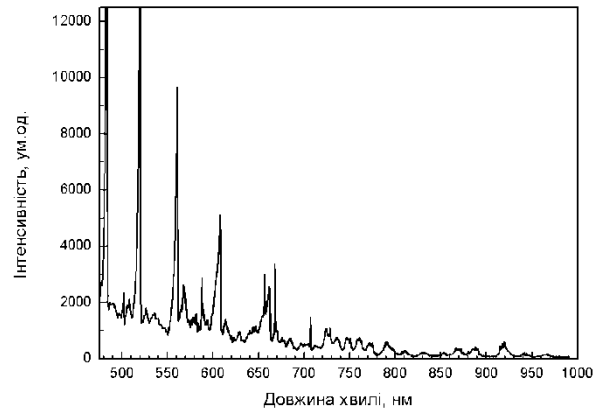


Рис. 6. Спектр випромінювання суміші пари тиміну з гелієм.

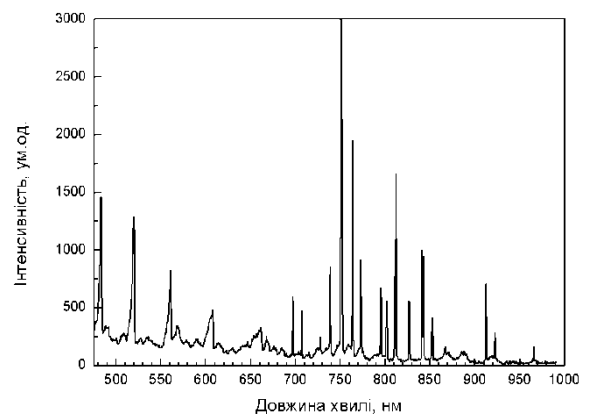
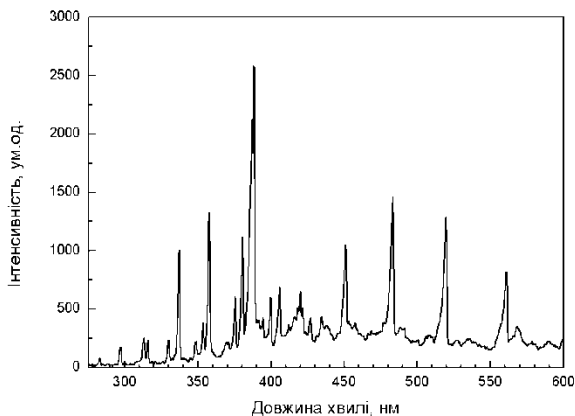


Рис. 7. Спектр випромінювання суміші пари тиміну з аргонном.

В свою чергу, як видно з рисунків 6 та 7, спектри сумішей парів тиміну з гелієм та аргонном в області від 275 до 700 нм, тобто в ультрафіолетовій та видимій ділянках спектру, подібні один до одного. В червоній – інфрачервоній ділянках (700-1000нм) спектра суміші тиміну з аргонном спостерігаються інтенсивні лінії випромінювання, що маскують більш слабкі молекулярні смуги.

В спектрах, як видно на рисунках, наявні інтенсивні лінії випромінювання гелію та аргону. Лінії гелію заходяться переважно в інтервалі 447 – 728 нм, тоді як лінії аргону переважно в довгохвильовій області спектра 696–922 нм.

Крім атомних ліній випромінювання буферних газів спостерігається також ряд молекулярних смуг, особливо в діапазоні

500-950нм. Більша частина молекулярних смуг належить азоту N_2 . Присутні також смуги випромінювання чадного газу CO 560 – 860 нм [3].

При нагріві сумішей до температури порядку 300°C спектр зазнає істотних змін. Так, після включення розряду спостерігалася швидка, протягом одиниць-десятих секунд зміна кольору розряду з насиченого фіолетового на біло-голубий.

Більшість емісій в довгохвильовій ділянці спектра (600–1000 нм) зникає, послаблюється також й інтенсивність випромінювання атомів аргону, проте значно сильнішою стають смуги в інтервалі 360–422 нм, які, ймовірно належать молекулі ціану CN , котра виникає в результаті фрагментації тиміну в газорозрядній плазмі.

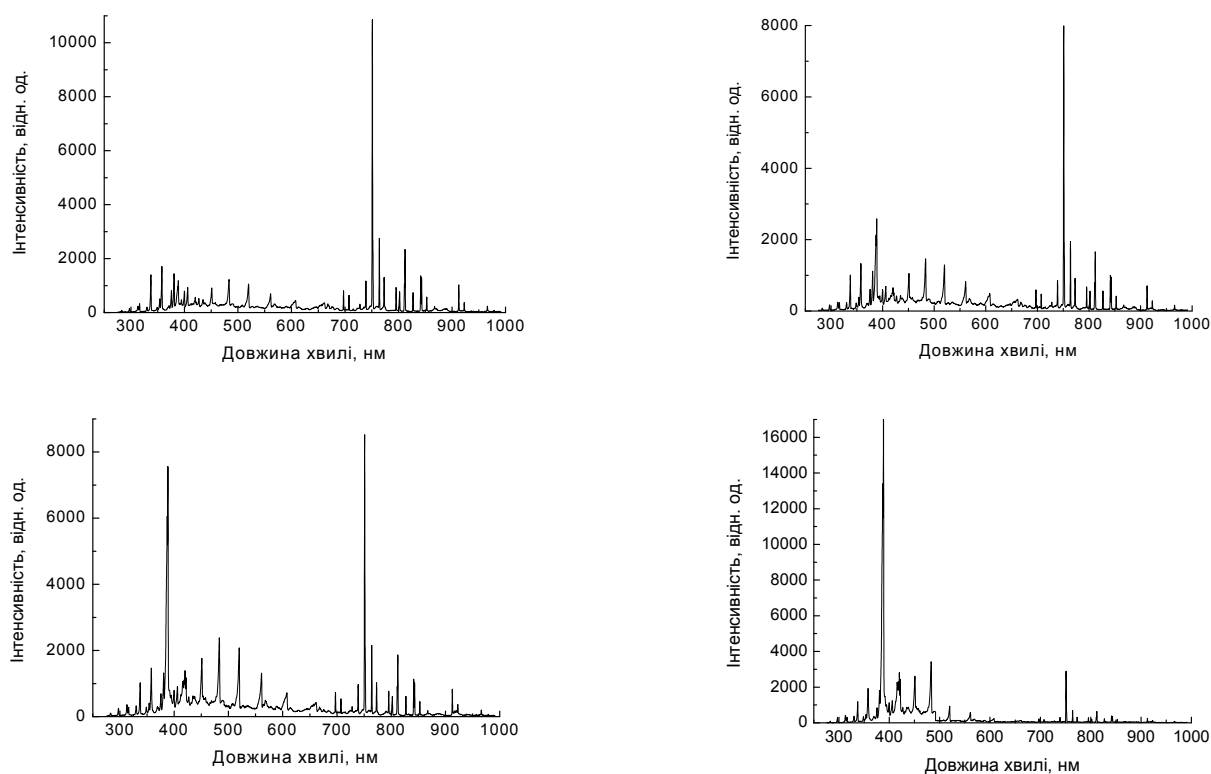


Рис. 8. Еволюція спектрів випромінювання суміші пари тиміну з аргонем при температурах 150, 200, 250, 300°C.

Таблиця 1

Молекулярні емісії азоту та іонізованого азоту, зареєстровані в спектрі випромінювання розряду на суміші гелію з парю цитозину

λ , нм	Плазмова компонента	Електронно-коливальний перехід	Енергія збудження, еВ	Інтенсивність емісії, в.о.
282	N ₂	$C^3\Pi_u(\nu=3) \rightarrow B^3\Pi_g(\nu=0)$	11.7	2200
297	N ₂	$C^3\Pi_u(\nu=2) \rightarrow B^3\Pi_g(\nu=0)$	11.5	7000
315.9	N ₂	$C^3\Pi_u(\nu=1) \rightarrow B^3\Pi_g(\nu=0)$	11.3	44000
337.1	N ₂	$C^3\Pi_u(\nu=0) \rightarrow B^3\Pi_g(\nu=0)$	11	58000
353.6	N ₂	$C^3\Pi_u(\nu=1) \rightarrow B^3\Pi_g(\nu=2)$	11.3	40000
357.7	N ₂	$C^3\Pi_u(\nu=0) \rightarrow B^3\Pi_g(\nu=1)$	11	58000
370.9	N ₂	$C^3\Pi_u(\nu=2) \rightarrow B^3\Pi_g(\nu=4)$	11.5	15000
375.4	N ₂	$C^3\Pi_u(\nu=1) \rightarrow B^3\Pi_g(\nu=3)$	11.3	44000
380.4	N ₂	$C^3\Pi_u(\nu=0) \rightarrow B^3\Pi_g(\nu=2)$	11	53000
391.4	N ₂ ⁺	$B^2\Sigma_u^+(\nu=0) \rightarrow X^2\Sigma_g^+(\nu=0)$	18.7	57000
399.7	N ₂	$C^3\Pi_u(\nu=1) \rightarrow B^3\Pi_g(\nu=4)$	11.3	33000

405.8	N ₂	$C^3\Pi_u(\nu=0) \rightarrow B^3\Pi_g(\nu=3)$	11	29000
427.8	N ₂ ⁺	$B^2\Sigma_u^+(\nu=0) \rightarrow X^2\Sigma_g^+(\nu=1)$	18.7	35000
434.3	N ₂	$C^3\Pi_u(\nu=0) \rightarrow B^3\Pi_g(\nu=4)$	11	11000

Таблиця 2

Молекулярні емісії, зареєстровані в спектрі випромінювання газового розряду на суміші аргону з парою тиміну

λ , нм	Плазмова компонента	Електронно-коливальний перехід	Енергія збудження, еВ
282	N ₂	$C^3\Pi_u(\nu=3) \rightarrow B^3\Pi_g(\nu=0)$	11.7
297	N ₂	$C^3\Pi_u(\nu=2) \rightarrow B^3\Pi_g(\nu=0)$	11.5
315.9	N ₂	$C^3\Pi_u(\nu=1) \rightarrow B^3\Pi_g(\nu=0)$	11.3
337.1	N ₂	$C^3\Pi_u(\nu=0) \rightarrow B^3\Pi_g(\nu=0)$	11
357.7	N ₂	$C^3\Pi_u(\nu=0) \rightarrow B^3\Pi_g(\nu=1)$	11
380.4	N ₂	$C^3\Pi_u(\nu=0) \rightarrow B^3\Pi_g(\nu=2)$	11
389	CO	$C^1\Sigma(\nu=0) \rightarrow A^1\Pi(\nu=1)$	
420	CO ⁺	$C^3\Pi_u(\nu=1) \rightarrow B^3\Pi_g(\nu=4)$	
451	CO	$B^1\Sigma(\nu=0) \rightarrow A^1\Pi(\nu=0)$	
483	CO	$B^1\Sigma(\nu=0) \rightarrow A^1\Pi(\nu=1)$	
520	CO	$B^1\Sigma(\nu=0) \rightarrow A^1\Pi(\nu=2)$	
561	CO	$B^1\Sigma(\nu=0) \rightarrow A^1\Pi(\nu=3)$	
607	CO	$B^1\Sigma(\nu=0) \rightarrow A^1\Pi(\nu=4)$	

Висновки

Вперше в низькотемпературній плазмі поздовжнього імпульсно-періодичного розряду в сумішах інертних газів гелію та аргону з парами складних органічних речовин експериментально досліджені й проаналізовані спектри люмінесценції молекул цитозину й тиміну в спектральному інтервалі 200–1000 нм. Встановлено, що внаслідок фрагментації молекул цитозину й тиміну, утворюються

збуджені стани випромінюючих компоненти плазми – молекул азоту N₂ ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$), N₂ ($B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$), чадного газу CO ($B^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$), а також молекули ціану CN ($^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$). Дані, отримані емісійним способом, доповнюють мас-спектрометричні вимірювання фрагментації органічних молекул електронним ударом.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Шафраньош И.И., Суховия М.И., Шимон Л.Л., Шафраньош М.И. Абсолютное сечение образования отрицательных ионов молекул цитозина электронным ударом // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т.31. – №24. – С. 74–77.
2. Шафраньош И.И., Суховия М.И., Шафраньош М.И., Шимон Л.Л. Процессы образования положительных и отрицательных ионов молекул тимина электронным ударом // ЖТФ. – 2008. – Т.78. – №12. – С. 7–11.
3. Пирс Р., Гейдон А. Отождествление молекулярных спектров. Пер. с англ. – М.: «Изд-во иностранной литературы», 1949. – 248 с.

Стаття надійшла до редакції 08.07.2015

V.Yu.Shpenik¹, V.V.Zvenygorodskyi², Yu.V.Zhmenyak²,
V.A.Kelman², M.I.Mygovich², S.P.Ulusova²

¹Uzhhorod National University, Voloshyn str., 54, Uzhhorod, 88000

²Institute of Electron Physics NAS Ukraine, University str., 21, Uzhhorod, 88017

THYMINE AND CYTOSINE SPECTRAL CHARACTERISTICS IN GAS DISCHARGE

Emission spectra of high-voltage pulse-periodical discharge using mixtures of cytosine and thymine vapours with helium and argon in spectral range 250 – 1000 nm were studied. It was analyzed the spectra of radiation evolution with temperature changes. The research results confirm the complementarity of discharge and electronic impact influences and the methods of analysis of these impacts (spectroscopic and mass spectroscopic) to complex organic molecules.

Keyword: cytosine, thymine, pulse discharge, emission spectra.

В.Ю.Шпеник¹, В.В.Звенигородский², Ю.В.Жменяк²,
В.А.Кельман², М.И.Мигович², С.П.Улусова²

¹Ужгородский национальный университет, ул. Волошина, 54, Ужгород, 88000

²Институт электронной физики НАН Украины, ул. Университетская, 21, Ужгород, 88017

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТИМИНА И ЦИТОЗИНА В ГАЗОВОМ РАЗРЯДЕ

Исследованы спектры излучения высоковольтного импульсно-периодического разряда в смесях паров цитозина и тимина с гелием и аргонном в интервале 250 – 1000 нм. Проанализированы температурные изменения спектров излучения. Результаты исследований свидетельствуют о взаимодополняемости разрядного и электронного влияний и методов анализа этих влияний (спектроскопический и масс спектроскопический) на сложные органические молекулы.

Ключевые слова: цитозин, тимин, импульсный разряд, спектры излучения.