

ПРО УТВОРЕННЯ ПОЗИТИВНИХ І НЕГАТИВНИХ ІОНІВ МОЛЕКУЛ АДЕНІНУ, ВИКЛИКАНЕ ПОВІЛЬНИМИ ЕЛЕКТРОНАМИ

**Р.Л. Шваб, М.І. Шафраньош, В.В. Стецович, М.І. Суховія,
І.І. Шафраньош**

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

Методом електронного та молекулярного пучків, що перетинаються, вперше отримані дані про абсолютні величини перерізів утворення позитивних та негативних іонів азотистої основи нуклеїнових кислот - аденіну. Розроблена авторами методика дозволила визначити інтенсивність молекулярного пучка, отримати енергетичні залежності і абсолютні величини повних перерізів утворення позитивних і негативних іонів молекул аденіну. Встановлено, що абсолютна величина повного перерізу утворення позитивних іонів аденіну становить $(2,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-15}$ см² при енергії електронів 85 еВ. Повний переріз утворення негативних іонів максимального значення досягає при енергії $(1,1 \pm 0,15)$ еВ, а його абсолютна величина становить $(6,0 \pm 1,2) \cdot 10^{-18}$ см². Виміряні мас-спектри молекул аденіну і визначені перерізи дисоціативної іонізації.

Вступ

Останнім часом зростає кількість публікацій, присвячених вивченню процесів іонізації біологічно важливих молекул електронним ударом [1-3]. Причиною цього є перш за все виняткова важливість процесів, що мають місце при внутріклітинному опроміненні вторинними електронами біоструктур і при осмисленні можливих наслідків. Вторинні електрони у значній кількості виникають як результат дії первинного високоенергетичного випромінювання на речовину. У більшості вторинні електрони є низькоенергетичними, із енергіями від 0,1 до десятків електрон-вольт [4]. За сучасними уявленнями, саме низькоенергетичні електрони спричинюють більшість змін у живих клітинах, при цьому основними мішенями є генетичні макромолекули РНК і ДНК. Аденін разом із тиміном, цитозином, урацилом та гуаніном є азотистими основами, важливими складовими нуклеїнових кислот. Для фізичного моделювання процесів взаємодії повільних електронів з біоструктурами і оцінки радіобіологічних наслідків потрібні точні дані про величини абсолютних перерізів утворення

позитивних і негативних іонів цих біомолекул.

Раніше [5-7] було досліджено процеси утворення негативних і позитивних іонів молекул піримідинових азотистих основ нуклеїнових кислот: цитозину, тиміну, урацилу електронним ударом. У даній роботі приведені нові результати про перерізи іонізації молекул аденіну, який є пуриновою похідною.

Експериментальна установка та методика досліджень

В основу експерименту лягла методика пучків електронів та молекул, що перетинаються, яка була успішно застосована раніше для вивчення процесів іонізації біомолекул [8].

Пучок молекул аденіну (див. рис. 1) отримується за допомогою термічного ефузійного джерела багатоканального типу та системи колімуючих щілин. Складовими частинами ефузійного джерела є наступні: мідний контейнер з препаратом аденіну, резистивний нагрівник контейнера, прокалібрований термопарний (хромель-алюмель) датчик температури контейнера, теплові екрани. Сам контейнер був виконаний у вигляді

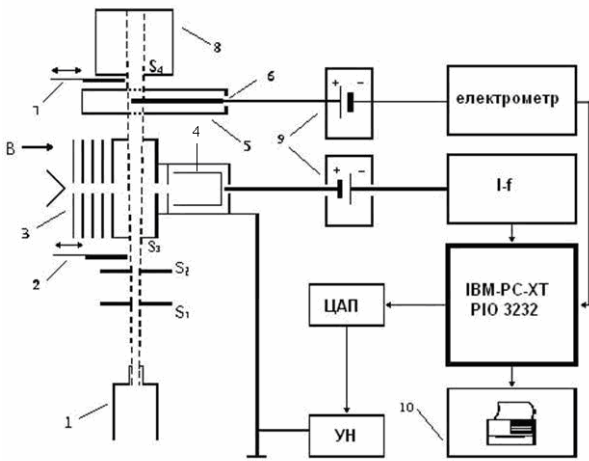


Рис.1. Блок-схема експерименту: 1- тигель; $S_1 - S_4$ - колімуючі щілини; 2,7 - засувки молекулярного пучка; 3 - електронна гармата; 4 - колектор електронів; 5 - колектор іонів; 6 - зонд; 8 - колектор молекул; 9 - гальванічні джерела потенціалів; 10 - друкуючий пристрій; $I - f$ - перетворювач струм - частота; ЦАП - цифро - аналоговий перетворювач; УН - підсилювач напруги.

порожнистого циліндра, на одному з кінців якого монтувався елемент із ефузійними каналами (100 каналів на площі $1,5 \times 1,5 \text{ мм}^2$), а на протилежному - герметична засувка. На ній розміщувався препарат аденіну (компанія Sigma-Aldrich, чистота 99%) та датчик температури.

Молекулярний пучок проходив через область взаємодії з електронним пучком і в кінці свого шляху осідав на дні колектора, утворюючи з часом помітний слід - конденсат. Вимірювання маси конденсату і часу його утворення давали змогу визначити інтенсивність молекулярного пучка, а відповідно, і його концентрацію (n). Детальний опис методики визначення концентрації молекул в пучку приведено в роботі [8].

Відносна похибка у визначенні концентрації в пучку не перевищувала 15%. Експеримент проводився при $n \sim 6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ і вакуумі $\sim 10^{-5} \text{ Па}$. При цьому внесок від процесу іонізації залишкових газів в камері не перевищував 3%.

Джерелом електронів служила п'ятиелектродна гармата із катодом, виготовленим із торованого вольфраму.

Температура електронної гармати була на рівні 110^0 С , що забезпечувало стабільність параметрів гармати при роботі. Перший електрод гармати знаходився при невеликому негативному потенціалі, який затримував низькоенергетичну частину потоку електронів із катоду. Електрони пучка, що пройшли область зіткнень, уловлювалися циліндром Фарадея, який знаходився під негативним потенціалом. Виміри проводилися при силі струму пучка електронів $1 \cdot 10^{-7} \text{ А} - 1 \cdot 10^{-8} \text{ А}$ і енергетичній неоднорідності електронів на піввисоті їх енергетичного розподілу $\Delta E_{1/2} \sim 0,3 \text{ еВ}$. Електронна гармата розміщувалася у поздовжньому магнітному полі індукцією $B = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ Тл}$.

Калібрування енергетичної шкали електронів здійснювалося за резонансним піком утворення іонів SF_6^- , енергетичне положення якого визначало нуль шкали.

Для повного збору іонів, що утворилися в області перетину електронного та молекулярного пучків, на шляху молекулярного пучка встановлювався прохідний колектор, всередині якого міститься осьовий електрод (зонд). Повнота збору іонів забезпечувалася потенціалом зонду, який був рівний 25 В, полярність якого визначалася знаком заряду досліджуваних іонів, що реєструвалися. Магнітне поле унеможливило попадання на зонд електронів, розсіяних на молекулах аденіну та поверхнях електродів.

Система реєстрації та керування процесом вимірів складалася із таких пристроїв: електрометричного підсилювача іонного струму, перетворювача "струм - частота" пучка електронів, блоків ступінчатої розгортки прискорюючого потенціалу електронного пучка (ЦАП, УН), персонального комп'ютера з інтерфейсною картою паралельного вводу/виводу, друкуючого пристрою. Описана система працювала в двох режимах вимірювань струмів іонів та електронів при фіксованій енергії електронного пучка (при визначенні абсолютної величини перерізу іонізації), або у режимі вимірювань відношень струму іонів до струму електронів при

ступінчастому скануванні енергії пучка електронів (при визначенні енергетичної залежності перерізу іонізації).

Абсолютні значення повних перерізів утворення позитивних і негативних іонів молекул визначалися із співвідношення:

$$\sigma = i / i_e n l, \quad (1)$$

де σ - повний переріз утворення іонів; i - сила струму іонів відповідного знаку; i_e - сила струму електронного пучка; n - концентрація молекул аденіну в області перетину пучків; l - шлях електронів у молекулярному пучку. У випадку позитивних іонів абсолютний переріз визначався при енергії 100 еВ, а для негативних – при енергії 2 еВ.

Дослідження мас-спектрів молекул аденіну виконувалися при енергії 95 еВ за методикою, описаною раніше [8].

Приведені в роботі дані про перерізи утворення позитивних і негативних іонів отримані шляхом усереднення результатів п'яти вимірів. Відносні похибки вимірів становлять: 10% - для енергетичних залежностей перерізів іонізації; 21 % - для абсолютних величин перерізів іонізації.

Результати досліджень та їх обговорення

У роботі досліджені особливості утворення позитивних та негативних іонів пуринової азотистої основи нуклеїнових кислот – аденіну, під дією електронного удару.

Позитивні іони аденіну

Енергетична залежність перерізів утворення позитивних іонів аденіну приведена на рис. 2, де по осі абсцис відкладена енергія налітаючих електронів у електрон-вольтах, а по осі ординат – переріз іонізації в см^2 .

Як видно із рис. 2, функція іонізації молекул має вигляд кривої пологої форми із максимумом при енергії 85 еВ.

Експериментально визначений поріг іонізації аденіну рівний $(8,8 \pm 0,15)$ еВ. На

кривій іонізації помітна структура, яка обумовлена, на нашу думку, внесками від процесів утворення молекулярних іонів у збуджених станах та дисоціативної іонізації. Підставою для такого твердження служать результати дослідження [9], в якому виявлено ефективне утворення молекулярних іонів тиміну у збуджених станах, а також значні перерізи дисоціативної іонізації аденіну (див. нижче).

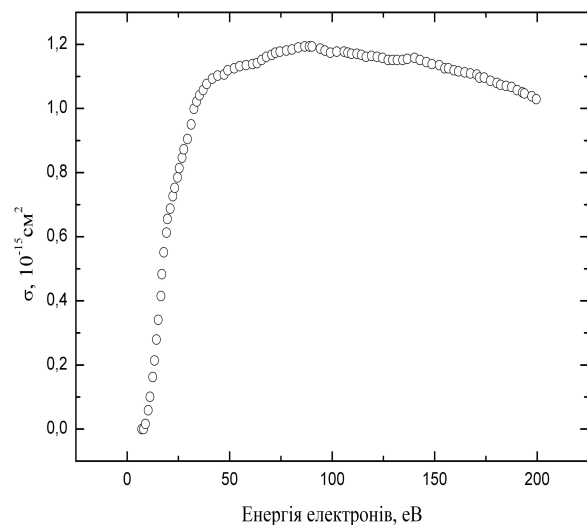


Рис. 2. Залежність абсолютної величини перерізу утворення позитивних іонів аденіну від енергії електронів.

Максимальна величина повного перерізу іонізації рівна $2,8 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. Приведений переріз має зміст повного перерізу, який включає в себе перерізи утворення іонів вихідної молекули та її фрагментів, тобто продуктів дисоціативної іонізації (парціальні перерізи іонізації).

Нами були також проведені мас-спектрометричні дослідження молекул аденіну при енергії електронів 95 еВ.

Найбільш ймовірні фрагменти дисоціації молекул аденіну показані на рис. 3.

Отримані дані з повного перерізу іонізації молекул аденіну та її мас-спектри дозволили знайти парціальні перерізи утворення найбільш ймовірних фрагментів аденіну (табл. 1).

Таблиця 1

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

<i>m/z</i>	Іони	Переріз іонізації, 10^{-15} см^2
16	NH_2^+	0,068
26	CN^+	0,063
27	CHN^+	0,078
28	CH_2N^+	0,162
38	C_2N^+	0,083
39	C_2HN^+	0,073
40	$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}^+$	0,068
52	C_2N_2^+	0,058
53	C_2HN_2^+	0,198
54	$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2^+$	0,245
55	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2^+$	0,078
64	C_3N_2^+	0,037
65	C_3HN_2^+	0,058
66	$\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2^+$	0,162
67	C_2HN_3^+	0,068
80	$\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3^+$	0,068
81	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3^+$	0,172
106	$\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_4^+$	0,042
107	$\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_4^+$	0,037
108	$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4^+$	0,272
134	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_5^+$	0,021
135	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5^+$	0,689

Аналіз мас-спектру показує, що утворення позитивного молекулярного іона аденіну є домінуючим процесом. Іони фрагментів молекули (продуктивної іонізації) характеризуються значно меншими перерізами іонізації.

Серед фрагментів відносно великі перерізи іонізації характерні для груп $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4$, CH_2N , $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2$, $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$. У той же час у мас-спектрі не було виявлено ліній, які відносяться до двозарядних іонів.

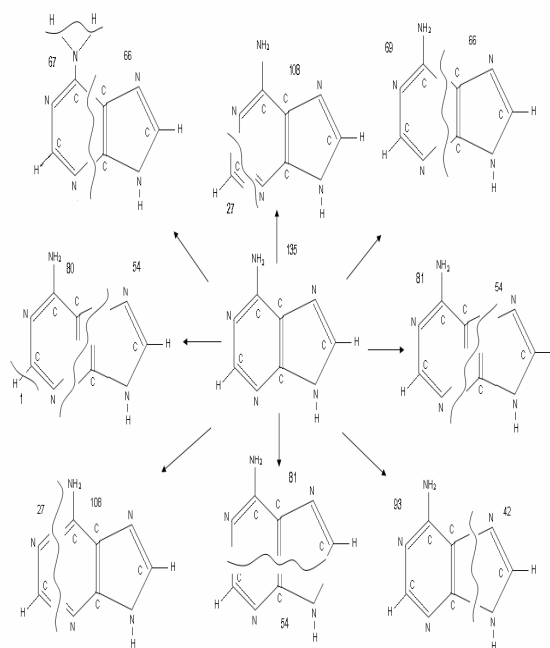


Рис. 3. Фрагменти дисоціації молекули аденіну.

Негативні іони аденіну

На відміну від позитивних іонів, утворення негативних іонів аденіну помітним чином проявляється лише у дуже вузькій області енергій бомбардуючих електронів (рис. 4), що вказує на резонансний характер цього процесу. Максимальної величини переріз іонізації досягає при енергії 1.1 еВ і рівний $(6,0 \pm 1,2) \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$. Визначений переріз має зміст повного перерізу, який включає в себе утворення негативних іонів як вихідної молекули, так і її фрагментів.

За допомогою програмного пакету HyperChem 6.0 нами були проведені теоретичні розрахунки розподілу густини електричного заряду у молекулі аденіну і визначені довжини зв'язків у цій молекулі (див. рис. 5). При розрахунках використовувався один із напівемпіричних методів вищезгаданого пакету, AM1, в режимі оптимізації всіх структурних параметрів з нормою градієнта <0,01. Із аналізу отриманих даних можна зробити припущення, що місцем "атаки" електронів у молекулі аденіну буде область, де зосереджений найбільший

позитивний заряд (див. рис. 5). До цієї області і буде притягуватися негативно заряджений електрон. Найбільш імовірним це буде атом водню Н14, який зв'язаний з атомом азоту N9.

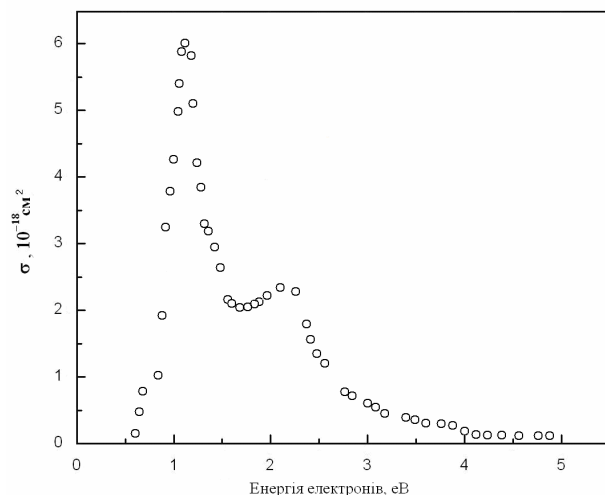


Рис. 4. Залежність абсолютної величини перерізу утворення негативних іонів аденіну від енергії електронів.

Захопивши зайвий електрон, молекула аденіну перетворюється у негативний іон у збудженому стані. Такий молекулярний іон є нестабільним і “прагне” позбутися зайвої енергії. Згідно із законами збереження енергії, це можливо шляхом розпаду молекулярного іону. Одним із фрагментів буде негативно заряджений іон, а іншим – атомарний водень. Розраховані нами довжини зв'язків у негативному молекулярному іоні вказують на можливе місце відриву. Найбільш імовірно буде руйнуватися зв'язок при N9 – Н14. Розрахований вигляд кривої енергії зв'язку для (A-H) і (A-H)⁻ приведений на рис.6. Із розрахунків видно, що енергія основного стану для (A-H)⁻ дещо менша, ніж для нейтральної молекули. Крім цього спостерігається зростання рівноважної відстані для (A-H)⁻.

Таким чином, процес утворення негативних іонів аденіну відбувається за такою схемою:

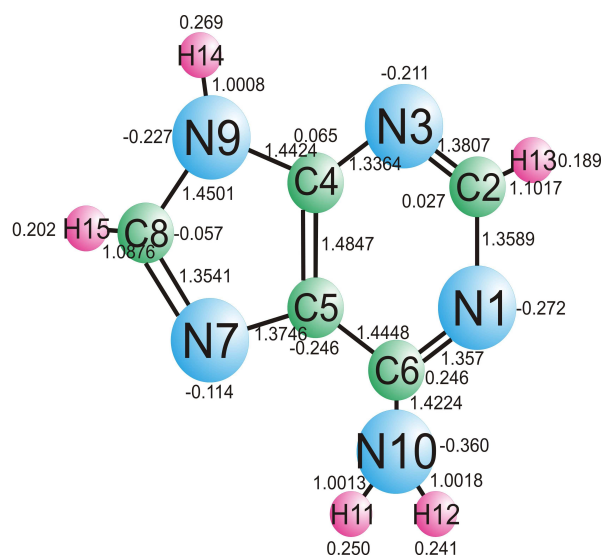
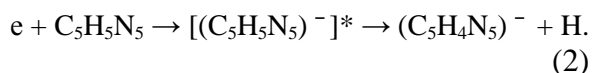


Рис. 5. Розподіл густини електричного заряду і довжини зв'язків у молекулі аденіну.

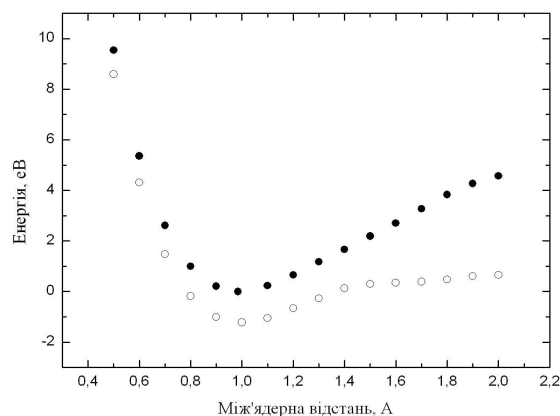


Рис. 6. Залежність потенціальної енергії зв'язку атома водню від між'ядерної відстані у молекулі аденіну, в позиції N9-H14. ● - відповідає (A-H), ○ - відповідає (A-H)⁻.

Висновки

Експериментально визначено абсолютні величини повних перерізів утворення позитивних і негативних іонів біологічно важливої молекули аденіну під дією повільних електронів. Визначені парціальні перерізи утворення позитивних іонів. Процес утворення позитивного молекулярного іона характеризувався найбільшим перерізом.

Утворення негативних іонів молекули аденіну відбувається резонансним чином при малих енергіях електронів і супроводжується дисоціацією молекули.

Література

1. Feil S., Gluch K., Matt-Leuber S., Scheier P., Limtrakul J., Probst M., Deutsh H., Becker K., Stamatovic A. and Mark T.D. Partial cross sections positive and negative ion formation following electron impact on uracil // *J. Phys. B.* 2004, v. 37. – P. 3013–3020.
2. Abouaf R., Pommier J., Dunet H. Negative ions in thymine and 5-bromouracil produced by low energy electrons // *International Journal of Mass Spectrometry*, 2003. - 226. - P. 397-403.
3. Aflatooni K. Total dissociative electron attachment cross sections for molecular constituents of DNA / K. Aflatooni, A.M. Scheer, P.D Burrow // *J. Chem. Phys.* - 2006. - V. 125. - P. 054301-1 – 054501-5.
4. Cobut V., Frongillo Y., Patau J.P. et al. Monte Carlo simulation of fast electron and proton tracks in liquid water // I. physical and physicochemical aspects. *Radiat. Phys. Chem.*, 1998. – Vol. 51. – P. 229-243.
5. Шафраньош І.І., Суховія М.І., Шафраньош М.І., Шимон Л.Л. Процеси утворення позитивних і негативних іонів молекул тиміна, ініційовані медленними електронами // *ЖТФ.* – 2008. – Т.78. Вип.12. – С. 7-11.
6. Шафраньош М.І., Суховія М.І., Шимон Л.Л., Шафраньош І.І. Резонансне утворення негативних іонів молекул урацилу // *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика.* – 2008. - Вип.23. - С. 85-90.
7. Шафраньош М.І., Суховія М.І., Шимон Л.Л., Шафраньош І.І. Абсолютне сечення утворення негативних іонів молекул цитозину електронним ударом // *Письма в ЖТФ*, 2005. – т. 31. вып.24., С. 74-77.
8. Shafranyosh I.I., Sukhoviya M.I., Shafranyosh M.I. Absolute cross sections of positive and negative ion production in electron collision with cytosine molecules // *J.Phys.B.*, 2006. – V.39. – P. 4155- 4162.
9. Шафраньош І.І., Суховія М.І. Возбудження молекул тиміна в газовій фазі електронним ударом // *Опт. и Спектр.* – 2007. - Т. 102. - №4. - С. 553-555.

ABOUT FORMATION OF POSITIVE AND NEGATIVE IONS OF ADENINE MOLECULES CAUSED BY SLOW ELECTRONS

**R.L. Shvab, M.I. Shafranyosh, V.V. Stetsovych, M.I. Sukhoviya,
I.I. Shafranyosh**

Uzhhorod State University, 88000, Uzhhorod, Voloshin st. 54

The absolute cross sections for negative and positive ions formations of the nucleic acid base - adenine were found using the crossed electron and atomic beam technique. Energy dependences and absolute values of the total cross sections of formation of positive and negative ions of adenine were obtained. The maximum value of the ionization cross sections for the production of positive ions at the 85eV energy reaches $(2,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$. The maximum value of the negative ion formation cross section reaches $(6,0 \pm 1,2) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ at $(1,1 \pm 0,15) \text{ eV}$ energy. Mass spectra of adenine molecules were measured and also the partial cross sections of dissociative ionization were found.

ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ И ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ МОЛЕКУЛ АДЕНИНА, ИНИЦИИРОВАННОЕ МЕДЛЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

**Р.Л. Шваб, М.И. Шафраньош, В.В. Стецович, М.И. Суховия,
И.И. Шафраньош**

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

Методом пересекающихся электронного и молекулярного пучков получены данные об абсолютных значениях и энергетических зависимостях сечений образования положительных и отрицательных ионов азотистой основы нуклеиновых кислот – аденина. Разработанная авторами методика позволила определять интенсивность молекулярного пучка и получить энергетические зависимости и абсолютные величины полных сечений образования положительных и отрицательных ионов молекул аденина. Установлено, что абсолютная величина полного сечения образования положительных ионов аденина составляет $2,8 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ при энергии электронов 85 эВ. Полное сечение образования отрицательных ионов достигает максимального значения при энергиях 1,1 эВ, а его абсолютная величина составляет $6 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$. Измерены масс-спектры молекул аденина и определены сечения диссоциативной ионизации.