

УДК 539.1.08, 539.198

П.П. Маркуш

Інститут електронної фізики НАН України, 88017, Ужгород, Університетська, 21
e-mail: gzavil@gmail.com

ІОНІЗАЦІЯ МОЛЕКУЛИ УРАЦИЛУ ПОВІЛЬНИМИ ЕЛЕКТРОНАМИ

Виконано модернізацію гіпоциклоїдального електронного спектрометра з використанням паронаповненої комірки для вимірювання повного перерізу іонізації молекул при зіткненні з повільними електронами. Наведено методику визначення першого порогу іонізації і енергій появи іонів-фрагментів. Апробація установки проведена для молекули урацилу.

Ключові слова: переріз іонізації, електронний спектрометр, потенціал іонізації, біомолекула, енергія появи.

Вступ

У даний час вивчення розриву ланцюжків у ДНК та РНК, які ініційовані взаємодією молекул з електронами, дає змогу зрозуміти механізми фрагментації їх складових частин. З повільними електронами (енергія до 20 еВ) пов'язують основну частину деструктивних змін біоструктур на молекулярному рівні, причому головними об'єктами є генетичні макромолекули [1]. Для опису цих процесів необхідне знання їх основної характеристики – абсолютного перерізу окремого елементарного процесу. Одним із цих процесів є іонізація молекули при зіткненні з повільними електронами. Надійні дані з перерізів іонізації молекул можуть бути отримані лише в прецизійному фізичному експерименті, коли вплив зовнішніх факторів практично зведений до нуля. Значний інтерес до вивчення складних біомолекул методами фізики електронних зіткнень пояснюється винятковою важливістю цих молекул для процесів, що відбуваються в живих організмах.

Як відомо, позитивні іони утворюються в результаті зіткнень електронів з молекулами при умові, що кінетична енергія електронів більша, ніж енергія іонізації молекули мішені [2]. В роботі [3] мас-спектрометричним методом були визначені абсолютні величини (при енергії 95 еВ) та енергетичні залежності

перерізів утворення позитивних іонів урацилу. Однак, енергетична залежність повного перерізу іонізації урацилу при зіткненні з електронами вимірювалася з кроком 1 еВ. Тому структура перерізу в енергетичній області біля порогу не була виявлена. Теоретичні розрахунки перерізу іонізації та їх оцінка наведені у роботах [1, 4, 5].

Мета роботи полягала, з одного боку, у розробці гіпоциклоїдального електронного спектрометра з використанням паронаповненої комірки для вимірювання повного перерізу іонізації молекул при зіткненні з повільними електронами, з другого боку, – у проведенні тестових вимірів з молекулами урацилу з малим кроком сканування енергії і розробці методики математичної обробки одержаних результатів з метою отримання першого порогу іонізації та енергій появи іонів-фрагментів.

Методика вимірювання перерізів утворення позитивних іонів та обробка результатів вимірювання

У випадку вимірів перерізів утворення позитивних іонів молекул *модернізація* полягала у виготовленні гіпоциклоїдального електронного спектрометра (ГЕС) з паронаповненою коміркою (див. рис. 1) та додатковим встановленням термопар для вимірювання як температури самого спектрометра T_1 (паронаповненої

комірки), так і температури резервуара T_2 . Крім того, у паронаповнену комірку було вмонтовано електрод діаметром 9 мм з захисною сіткою для детектування позитивних іонів. Резервуар приєднувався до комірки за допомогою титанової трубки з внутрішнім діаметром 5 мм. Налаштування роботи спектрометра виконувалося багаторазовим вимірюванням вольт-амперних характеристик струму електронів на колектор F_1 . Енергія електронів регулювалась різницею потенціалів між катодом та паронаповненою коміркою (областю зіткнень) в інтервалі від 8 до 26 еВ.

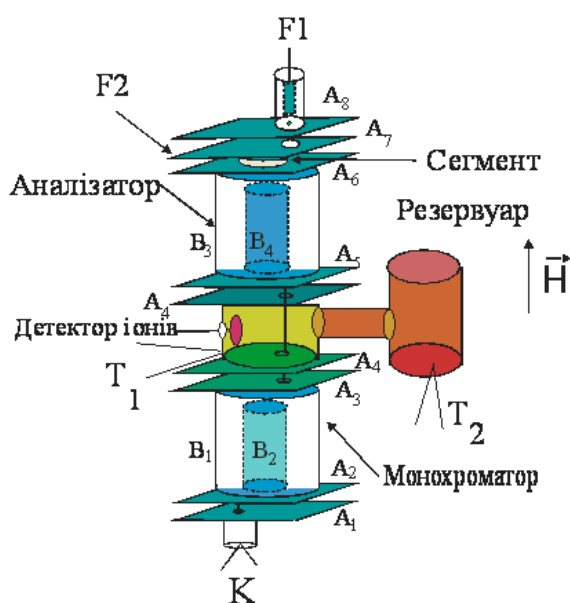


Рис. 1. Модернізований гіпоциклоїдальний спектрометр з паронаповненою коміркою. A_1 – A_7 – електроди формування електронного пучка, B_1 – B_4 – електроди циліндричних конденсаторів, T_1 і T_2 – термопари, F_1 та F_2 – колектори електронів первинного пучка та розсіяних електронів.

Протягом експерименту в робочій камері підтримувався вакуум не гірше 5×10^{-6} Тор, забезпечуючи задовільне співвідношення іонних струмів від досліджуваної речовини (сигнал) і залишкових газів (фон). Тиск парів досліджуваних молекул у паронаповненій комірці не перевищував 10^{-3} Тор. Зазначимо, що значні труднощі при проведенні експериментальних досліджень пов'язані з конденсацією парів молекул урацилу на електродах спектрометра, це знижувало час стабільної роботи

апаратури. Для запобігання конденсації парів досліджуваних молекул температура спектрометра підтримувалася на 30° вище за температуру резервуара, а також встановлювалася водяна пастка між ГЕС та резервуаром.

При вимірюванні перерізів утворення позитивних іонів молекул урацилу іони витягувалися на детектор іонів, на який подавалася різниця потенціалів 1.5, 4.5, 9 та 12 В. Гіпоциклоїдальний аналізатор у цьому експерименті не використовувався. Електронний пучок пропускався прямо на циліндр Фарадея F_1 .

Система реєстрації малих струмів та калібрування енергетичної шкали

У виготовленій нами системі реєстрації використано два стандартні цифрові прилади: вольтметр-електрометр універсальний В7–30 та вольтметр В7–34А. Крім того, з аналогового виходу електрометра В7–30 напруга подавалася на перетворювач напруги у частоту, імпульси з якого поступали на вхід лічильника на інтерфейсній карті РІО3232. Це давало можливість накопичувати імпульси пропорційно до заряду на детектор за тривалий час. Для розгортки прискорюючої напруги був використаний цифро-аналоговий перетворювач (ЦАП) на інтерфейсній карті типу DAC 1245G, який дозволяв змінювати енергію електронів з кроком від 0.01 до 0.1 еВ у інтервалі 0–10 еВ.

Для того, щоб отримати достатньо великий корисний сигнал на детектор іонів, струм електронів через паронаповнену комірку вибирався рівним 200–300 нА, при цьому моноенергетичність електронного пучка складала ~ 0.23 еВ, а контактна різниця потенціалів – 0.5–0.9 В, залежно від величини струму електронів через паронаповнену комірку. Контактна різниця потенціалів та оцінка моноенергетичності пучка електронів визначалися диференціюванням початкових ділянок вольт-амперних характеристик ГЕМ-а до і після проведення експериментів (див. рис. 2). Калібрування енергетичної шкали проводилося наступним чином: від потенціалу

прискорення електронів віднімалася контактна різниця потенціалів. Виміри проводилися в чотирьох енергетичних діапазонах: 8–14 еВ, 13–19 еВ, 18–24 еВ та 23–26 еВ. Потім ці криві зшивались з перекриттям 1 еВ. Крок сканування складав 0.02 еВ. Імпульси від перетворювача напруги у частоту накопичувалися протягом 1 секунди. Робочий тиск у вакуумній камері складав 3×10^{-6} Тор. Перший поріг іонізації молекули урацилу визначався з використанням порогового закону Ваньє [6].

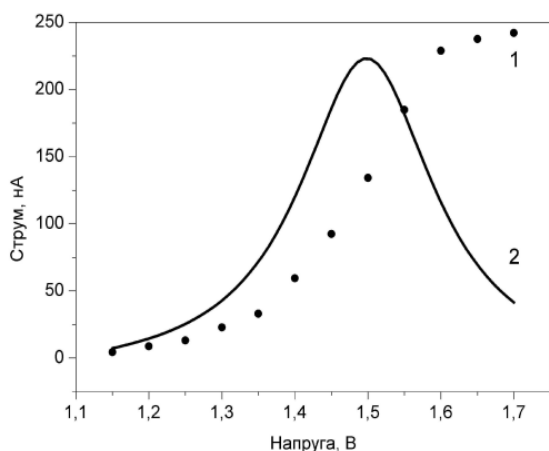


Рис. 2. Початкова ділянка вольт-амперної характеристики (1) та її диференціал (2).

Результати вимірювань та їх обговорення

Для апробації експериментальної установки ми користувалися молекулами урацилу. Структурна формула молекули урацилу наведена на рис. 3.

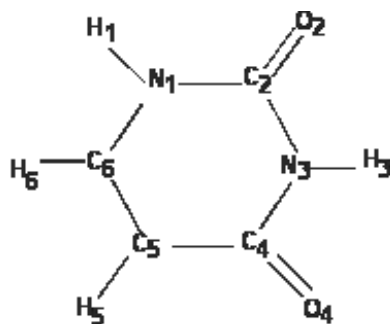


Рис. 3. Структурна формула молекули урацилу ($C_4H_4N_2O_2$).

Одержана нами крива енергетичної залежності повного перерізу іонізації молекул урацилу повільними електронами наведена на рис. 4. Виявлення структури на вимірній кривій здійснювалося наступним чином: спочатку виконувалася поліноміальна апроксимація експериментальної кривої, а потім від оригінальної кривої віднімалася апроксимована залежність ($\sigma_{\text{exp.}} - \sigma_{\text{appr.}}$).

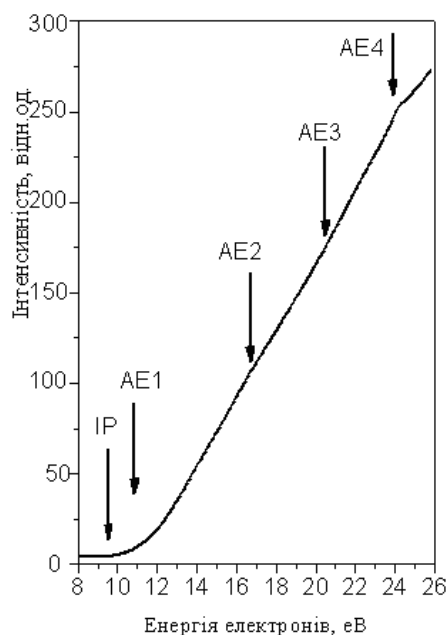


Рис. 4. Енергетична залежність повного перерізу іонізації молекул урацилу повільними електронами в області від порогу до 26 еВ.

Отримана таким чином енергетична залежність структури наведена на рис. 5. Ця структура дає змогу встановити, в яких енергетичних інтервалах ми повинні шукати зміни нахилу енергетичної залежності повного перерізу іонізації.

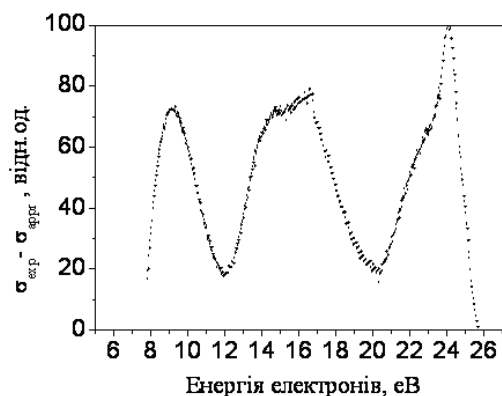


Рис. 5. Структура у повному перерізі іонізації молекул урацилу в діапазоні від 8 до 26 еВ.

Оскільки зміна нахилу кривої – це поява додаткового внеску нового процесу (у нашому випадку додатковий внесок іона-фрагмента), ми отримуємо енергетичну поведінку іонізації фрагмента (у досить

вужкому діапазоні енергій). Виходячи з вищесказаного, нами були вибрані наступні енергетичні інтервали: 8–10 еВ, 9.5–12 еВ, 16–17 еВ, 19–21 еВ та 22–24 еВ.

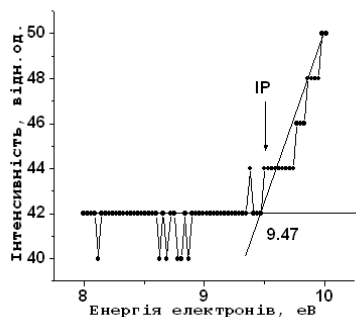


Рис. 6. Зміна нахилу енергетичної залежності повного перерізу іонізації молекул урацилу у діапазоні 8–10 еВ.

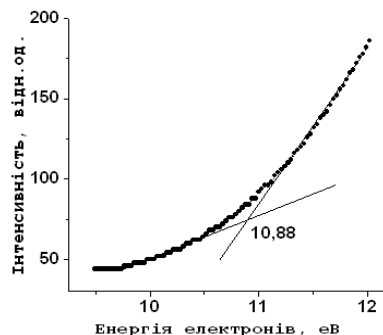


Рис. 7. Зміна нахилу енергетичної залежності повного перерізу іонізації молекул урацилу у діапазоні 9–12 еВ.

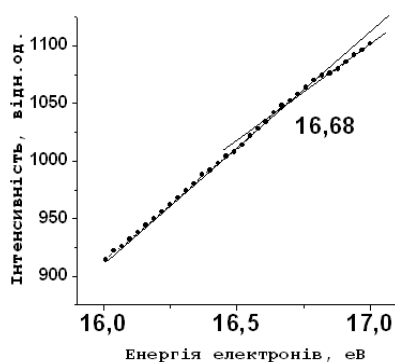


Рис. 8. Зміна нахилу енергетичної залежності повного перерізу іонізації молекул урацилу у діапазоні 16–17 еВ.

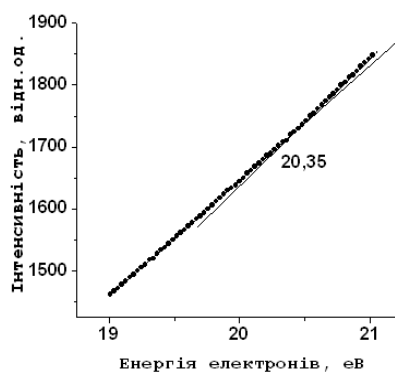


Рис. 9. Зміна нахилу енергетичної залежності повного перерізу іонізації молекул урацилу у діапазоні 19–21 еВ.

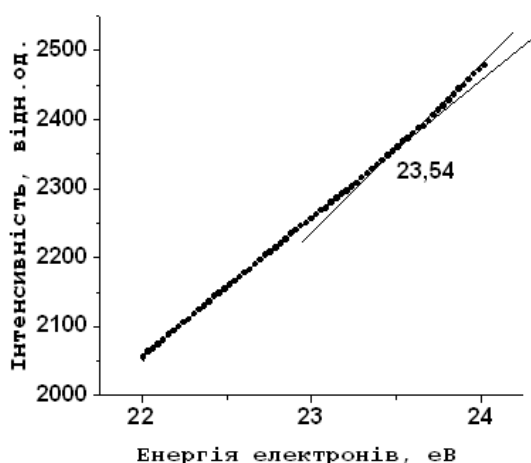


Рис. 10. Зміна нахилу енергетичної залежності повного перерізу молекул урацилу у діапазоні 22–24 еВ.

Використовуючи ділянки, які можуть бути апроксимовані прямими лініями, та сумісним рішенням двох лінійних рівнянь ми отримали значення як першого

потенціалу іонізації IP, так і значення енергій появи AE1–AE4. Результати такої математичної обробки наведені на рис. 6–10 та в таблиці 1.

Потенціали іонізації молекули урацилу

Позначення	Енергія, еВ	Теорія, еВ [5]	Фрагмент
IP	9.47	9.32 ± 0.05	C ₄ H ₄ N ₂ O ⁺
AE1	10.88	10.95 ± 0.05	C ₃ H ₃ NO ⁺
AE2	16.68	-	Двічі іонізовані фрагменти
AE3	20.35	-	Двічі іонізовані фрагменти
AE4	23.54	-	Двічі іонізовані фрагменти

Висновки

Модернізований гіпоциклоїдальний електронний спектрометр з паронаповненою коміркою виявився зручним інструментом для вимірювання повного перерізу іонізації молекул при зіткненні з повільними електронами. Використана методика вимірювань та математична обробка експериментальних залежностей добре зарекомендували себе у випадку визначення порогу іонізації та енергій

появи фрагментів. Визначено перший потенціал іонізації молекули урацилу, який становить 9.47 еВ, та енергії появи чотирьох іонів-фрагментів в енергетичному діапазоні 8–26 еВ.

Автор щиро вдячний академіку О.Б. Шпенику та с.н.с. Є.Е. Контрошу за постійний інтерес до роботи, всебічну підтримку та корисні зауваження.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. NAS Technical Report: NAS-60-009,– August 2006, –12 p.
2. Winstead C., McKay V., Sanchez S. Interaction of low-energy electrons with the pyrimidine bases and nucleosides of DNA // J.Chem.Phys.–2007.– V. 127.– P. 085105.
3. Шафраньош М.І. Перерізи дисоціативної іонізації в процесах зіткнень електронів з молекулами тиміну та урацилу // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2009. – № 25. – С. 208–213.
4. Lifshitz C., Bergman E.D., Pullman B. The ionization potentials of biological purines and pyrimidines // Tetrahedron Lett. – 1967. – V. 8. – P. 4583-4586.
5. Jochims H.-W., Schwell M., Baumgartel H., Leach S. Photoion mass spectrometry of adenine, thymine and uracil in the 6–22 eV photon energy range // Chemical Physics. – 2005.–V.314.– P. 263–282.
6. Wannier G.H. Threshold law for multiple ionization // Phys. Rev.– 1955.– V. 100.– P. 1180-1193.

Стаття надійшла до редакції 27.05.2011

P.P. Markush

Institute of Electron Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci., 88017, Uzhhorod, Universitetska Str., 21

ELECTRON IMPACT IONIZATION OF URACIL MOLECULES

Modernization of the hypocycloidal electron spectrometer using a gas-filled cell for measuring the total ionization cross-section of molecules at low electron energies was performed. The measuring method and the method for obtaining the first ionization threshold and appearance energies of ion-fragments were developed. Approbation of the apparatus is carried out for the uracil molecule.

Key words: ionization cross-section, electronic spectrometr, ionization potential, appearance energy.

П.П. Маркуш

Институт электронной физики НАН Украины, 88017, Ужгород, Университетская, 21

ИОНИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛЫ УРАЦИЛА МЕДЛЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

Выполнена модернизация гипоциклоидального электронного спектрометра с использованием паронаполненной ячейки для измерения полного сечения ионизации молекул при столкновении с медленными электронами. Приводится методика определения первого порога ионизации и энергий появления ионов-фрагментов. Апробация установки проведена для молекулы урацила.

Ключевые слова: сечение ионизации, электронный спектрометр, потенциал ионизации, биомолекула, энергия появления.