

14

Взаимодействие низкоэнергетических электронов с молекулами фруктозы

© И.В. Чернышова, Е.Э. Контрош, П.П. Маркуш, О.Б. Шпеник

Институт электронной физики НАН Украины, Ужгород, Украина

E-mail: irinav.chernyshova@gmail.com

Поступило в Редакцию 8 ноября 2016 г.

С использованием гипоциклоидального электронного спектрометра выполнены исследования взаимодействия низкоэнергетических ($0-8.50$ eV) электронов с молекулами фруктозы: рассеяния и диссоциативного прилипания электронов. Результаты исследований показали, что фрагментация молекул фруктозы эффективно происходит уже при энергии электронов, близкой к нулю. В полном сечении рассеяния электронов молекулами впервые обнаружены резонансные особенности (при энергиях ~ 3.10 и ~ 5.00 eV), находящиеся вблизи порогов образования легких ионных фрагментов OH^- и H^- . Проанализирована корреляция особенностей, наблюдаемых в сечениях рассеяния и диссоциативного прилипания электрона.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.22.45254.16561

Известно, что радиоактивное излучение, проходящее через биологическую материю, приводит к появлению вторичных медленных электронов, разрушающих ее [1]. В последнее время появилось значительное число работ, связанных с исследованием взаимодействия медленных электронов с компонентами ДНК в газовой фазе [2]. Интерес к таким исследованиям обусловлен попыткой объяснить на молекулярном уровне механизмы разрушения ДНК медленными электронами. Одной из составных частей молекулы ДНК является молекула сахара — 2-дезоксирибоза. Это объясняет интерес к изучению

столкновений медленных электронов с молекулами сахаров и близких к ним молекул [3]. Проведенные недавно исследования диссоциативного прилипания низкоэнергетических электронов к циклическим молекулам: фурану, тетрагидрофурану и фруктозе [4] — показали, что для молекул фурана и тетрагидрофурана указанный процесс при энергиях, близких к нулю, является неэффективным, а их фрагментация происходит преимущественно через относительно высоколежащее резонансное состояние (короткоживущее состояние отрицательного иона) выше 5.00 eV. Напротив, фрагментация молекул фруктозы происходит интенсивно при энергиях налетающих электронов, близких к нулю (см. также [5]). Однако до сих пор отсутствуют данные о сечениях рассеяния медленных электронов молекулами фруктозы в области энергий 0–10 eV. Такие сечения помимо данных об упругих и неупругих столкновениях содержат информацию о резонансах, играющих важную роль в различных процессах, происходящих при столкновении медленных электронов с молекулами.

В настоящей работе приводятся результаты исследований полного сечения образования отрицательных ионов (сечения диссоциативного прилипания электронов к молекуле) и полного сечения рассеяния низкоэнергетических электронов молекулами фруктозы. Целью данных исследований было проследить корреляцию особенностей, наблюдаемых в этих сечениях.

Для изучения соударений электронов с молекулами фруктозы в газовой фазе использовался гипоциклоидальный электронный спектрометр [6], состоящий из двух идентичных гипоциклоидальных электронных монохроматоров (ГЭМ) [7], размещенных последовательно: один из них служил монохроматором электронов, а другой — анализатором рассеянных электронов. Между ними располагалась паронаполненная ячейка, служащая камерой столкновений. Выбор данного спектрометра обусловлен тем, что он может работать в области очень малых (практически нулевых) значений энергии и при этом обладает высокой степенью пропускания (до 95%). В данных измерениях наилучшее энергетическое разрешение ГЭМ (полная ширина на полувысоте максимума продифференцированного начального участка вольт-амперной характеристики электронного тока) составляло $\Delta E_{1/2} = 80 \text{ meV}$ при токе электронов 120 nA. Магнитное поле, необходимое для работы спектрометра, создавалось парой колец Гельмгольца диаметром 210 mm.

Мишень в газовой фазе формировалась в резервуаре молекулярного источника, который представлял собой полый цилиндр из нержавеющей стали, резистивно нагреваемый до температуры, при которой еще не наблюдаются структурные изменения молекулы. Температуры резервуара и ячейки контролировались терморезисторами РТ-100.

Порошок фруктозы, помещенный в кварцевую ампулу, находящуюся в резервуаре молекулярного источника, постепенно нагревался до необходимой температуры. Пары фруктозы по фторопластовой трубке поступали непосредственно в паронаполняемую ячейку. Отметим, что для предотвращения конденсации молекул фруктозы на электродах спектрометра его температура поддерживалась на 20–30°С выше температуры резервуара с исследуемым веществом. Рабочее давление в вакуумной камере было не хуже $2 \cdot 10^{-4}$ Па.

При изучении полного сечения рассеяния электронов нами был использован традиционный — трансмиссионный — метод, в котором измерялось ослабление электронного пучка при его прохождении через пары исследуемых молекул и с использованием формулы Ламберта–Бера определялось сечение рассеяния

$$\sigma(E) = 1/n\ell \cdot \ln[I_0(E)/I(E)],$$

где $I(E)$ и $I_0(E)$ — интенсивности электронного пучка при наличии и в отсутствии паров мишени в камере столкновений длиной ℓ соответственно n — плотность паров мишени.

При изучении сечения образования отрицательных ионов ток ионов, образовавшихся при соударении медленных электронов с молекулами фруктозы, детектировался коллектором ионов, который был установлен внутри камеры столкновений перпендикулярно направлению электронного пучка. Перед коллектором размещалась сетка (прозрачностью 80%) из немагнитного материала для его защиты от попадания вторичных и рассеянных электронов. Для регистрации отрицательных ионов на коллектор подавался небольшой положительный потенциал.

Молекула фруктозы ($C_6H_{12}O_6$) — моносахарид, в живых организмах присутствует исключительно как *D*-изомер. Как большинство сахаров, фруктоза может существовать как ациклический линейный изомер с карбонильной группой у C_2 , а также в виде шести- (пиранозная форма) (вставка на рис. 1) и пятичленных колец (фуранозная форма). Каждый из этих изомеров может иметь много различных конформеров. Как

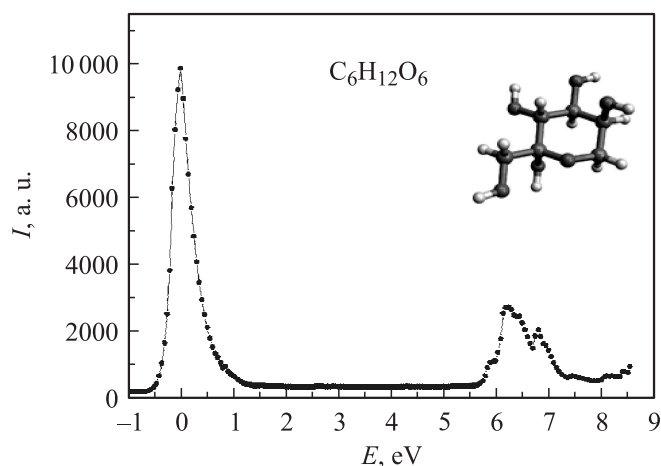


Рис. 1. Сечение диссоциативного прилипания электронов к молекуле фруктозы.

показано в [5], в газовой фазе изомерный состав будет различным с доминированием молекул пиранозной формы. В наших экспериментах использовался образец в виде кристаллического порошка белого цвета (чистота 99%), хорошо растворимого в воде. Проведенные предварительно дериватографические исследования позволили определить температуру плавления данного образца, равную 100°C .

На рис. 1 приведена энергетическая зависимость сечения диссоциативного прилипания электронов к молекуле фруктозы в области энергий бомбардирующих электронов $0\text{--}8.50\text{ eV}$. Отметим, что измеряемое нами сечение имеет смысл полного сечения диссоциативного прилипания, поскольку измеряются токи всех образованных в камере столкновений отрицательных ионов (как целой молекулы, так и ее ионных фрагментов). Видно, что на энергетической зависимости сечения диссоциативного прилипания наблюдаются две выраженные структуры: первая в области энергий от 0 до 1.00 eV , вторая в области от 5.50 eV и выше. Интенсивность второй структуры составляет приблизительно одну треть от интенсивности первого пика. Как показали результаты масс-спектрометрических исследований [4], в области энергий $0\text{--}1.00\text{ eV}$ происходит образование крупных ионных

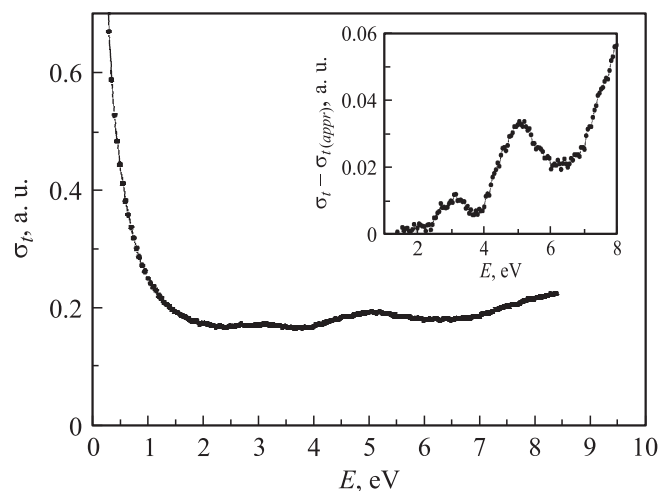


Рис. 2. Полное сечение рассеяния электронов молекулами фруктозы.

фрагментов с элиминированием одной, двух и трех молекул воды, а также ионов $C_5H_8O_4^-$, $C_5H_6O_3^-$, $C_3H_4O_2^-$ и $HCOO^-$. Согласно [5], фрагментация молекулы происходит через так называемый doorway-механизм.

Выше энергии 5.50 eV фрагментация молекулы происходит, по-видимому, через высоколежащее резонансное состояние Фешбаха с возбуждением остова молекулы (core-excited type) [5]. Для идентификации наблюдаемых нами особенностей мы воспользовались данными [4]. Сравнение наших результатов с данными этой работы показало, что наблюдаемые в указанной области энергии особенности обусловлены вкладами в полное сечение от образования легких ионных фрагментов H^- , O^- и OH^- .

Энергетическая зависимость полного сечения рассеяния электронов молекулами фруктозы, измеренная в области энергий бомбардирующих электронов от 0 до 8.50 eV, приведена на рис. 2. Отличительной особенностью измеренного нами сечения является его быстрый (примерно в 5 раз) спад в диапазоне энергий бомбардирующих электронов от 0 до 1.00 eV.

В области энергий 1–6.00 eV в полном сечении рассеяния электронов молекулами фруктозы наблюдаются две особенности. Эти особенности обусловлены влиянием резонансов, которые образуются при кратковременном (10^{-15} s) захвате электрона молекулой. Для выделения этих резонансных особенностей и точного определения их энергетического положения, мы вычли из измеренной энергетической зависимости сечения (σ_t) аппроксимированный вклад прямого (потенциального) рассеяния ($\sigma_{t(appr)}$) [6]. Выделенные резонансные вклады $\sigma_t - \sigma_{t(appr)}$ показаны на вставке к рис. 2 и характеризуются максимумами при энергиях ~ 3.10 и ~ 4.95 eV. Первый из них представляет собой результат перекрывания по меньшей мере двух особенностей с максимумами при 2.68 и 3.15 eV. Положение первого максимума (2.68 eV) согласуется с порогом появления ионов OH^- (2.77 eV), а второго (3.15 eV) — с порогом появления ионов H^- (3.25 eV), определенных в [4]. Появление максимума при 5.20 eV может быть связано как с формированием отрицательных ионов O^- [4], так и с электронным возбуждением молекулы фруктозы. Отметим, что ранее в этой области энергий наблюдалось возбуждение молекулы фурана [8], которая представляет собой пятичленный кислородсодержащий гетероцикл.

Проведенные исследования показали, что столкновения низкоэнергетических электронов с молекулами фруктозы приводят к деструктивным процессам. Разрушающее воздействие электронов начинается практически с нулевых энергий. Выше энергии 5.00 eV столкновения с медленными электронами приводят к появлению легких анионных фрагментов, что связано с разрушением гетероциклов молекулы. Сравнение сечения диссоциативного прилипания с полным сечением рассеяния подтвердило, что выше энергии 4.00 eV образование отрицательных ионных фрагментов носит резонансный характер.

Список литературы

- [1] Boudaiffa B., Cloutier P., Hunting D., Huels M.A., Sanche L. // *Science*. 2000. V. 287. P. 1658.
- [2] Sanche L. // *Eur. Phys. J. D*. 2005. V. 35. P. 367.
- [3] Fujita T., Kondo M., Takayanagi T. // *Comput. Theor. Chem*. 2016. V. 1075. P. 70.
- [4] Sulzer P., Ptasinska S., Zappa F. et al. // *J. Chem. Phys*. 2006. V. 125. P. 044304.

- [5] *Sommerfeld T.* // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 124301.
- [6] *Kontos J.E., Szoter L., Chernyshova I.V., Shpenik O.B.* // J. Phys. B. 2002. V. 35. P. 2195.
- [7] *Romanyuk M.I.* // Meas. Sci. Technol. 1994. V. 5. P. 912.
- [8] *Flicker W., Mosher O.A., Kuppermann A.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. P. 1315.