

02;10;12

Абсолютное сечение образования отрицательных ионов молекул цитозина электронным ударом

© М.И. Шафраньош, М.И. Суховия, Л.Л. Шимон, И.И. Шафраньош

Ужгородский национальный университет, Украина

E-mail: mshafir@tn.uz.ua

Поступило в Редакцию 13 апреля 2005 г.

В окончательной редакции 18 августа 2005 г.

В условиях пересекающихся электронного и молекулярного пучков исследованы процессы образования отрицательных ионов молекул азотистого основания нуклеиновых кислот, цитозина, в области энергий электронов 0.4–5.0 eV. Разработанная авторами методика позволила измерить интенсивность молекулярного пучка и определить энергетическую зависимость абсолютного сечения образования отрицательных ионов цитозина. Установлено, что максимальное сечение ионизации наблюдается при энергии электронов 1.5 eV и равно $4.2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$.

Введение. Вдоль трека высокоэнергетической частицы внутри вещества в большом количестве образуются вторичные электроны преимущественно малых энергий. По сложившимся представлениям [1] именно с медленными электронами связывают основную часть деструктивных изменений на молекулярном уровне биоструктур, причем главной мишенью являются генетические макромолекулы. В наших предыдущих экспериментах [2–5], проведенных с гетероциклическими компонентами этих молекул, показано, что при условиях электронного удара имеют место различные физические процессы: возбуждение, ионизация, диссоциативное возбуждение и диссоциативная ионизация молекул. В последние годы внимание исследователей привлекают резонансные явления, сопровождающие электрон-молекулярные взаимодействия. В частности, показано, что почти с нулевых энергий электронов идет формирование молекулярных отрицательных ионов [6–8]. Образовавшиеся частицы дают начало новому каскаду физико-химических реакций. Для количественного описания этих процессов необходимо знание их основной характеристики — абсолютного сечения ионизации.

Надежные данные о сечениях ионизации молекул могут быть получены лишь в прецизионном физическом эксперименте, в котором влияние окружающей среды практически сведено к нулю. Именно такой подход с применением современной техники и методики пересекающихся молекулярного и электронного пучков был реализован авторами данной статьи. В известной нам литературе отсутствуют экспериментальные работы, посвященные этой задаче, что и определило цель настоящего исследования.

Экспериментальная установка. Исследования проводились на установке с пересекающимися электронным и молекулярным пучками, блок-схема которой приведена на рис. 1. Пучок молекул генерировался термическим эффузионным источником многоканального типа. В работе использовался препарат азотистого основания нуклеиновых кислот — цитозина фирмы „Sigma–Aldrich“. Молекулы пучка проходили через область взаимодействия с электронами и в конце своего пути осаждались на дне коллектора, образуя со временем заметный след (конденсат). Линейные размеры конденсата были использованы для определения геометрии молекулярного пучка (сечения в области столкновений, угловой апертуры), а его масса — для определения интенсивности молекулярного пучка. Температура коллектора была равна температуре азота, а его входная щель S_4 снабжена заслонкой.

Источником пучка электронов служила пятиэлектродная пушка с вольфрамовым катодом, которая была апробирована нами ранее [9]. Первый электрод пушки находился при небольшом отрицательном потенциале, который задерживал низкоэнергетическую часть электронов из катода. Пучок электронов, прошедших область столкновений с молекулами, улавливался коллектором электронов. Измерения проводились при силе тока электронного пучка $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ А и энергетической неоднородности электронов на полувывоте ее энергетического распределения $\Delta E_{1/2} \sim 0.3$ eV. Электронная пушка размещалась в продольном однородном магнитном поле индукцией $1.2 \cdot 10^{-2}$ Т. Калибровка энергетической шкалы электронов осуществлялась по резонансному пику SF_6 , энергетическое положение которого определяло нуль шкалы. Для полного сбора ионов, образовавшихся в области пересечения пучков молекул и электронов, применялся проходной коллектор [10], в котором размещался осевой электрод (зонд). Полнота сбора ионов обеспечивалась потенциалом зонда +25 V. Продольное магнитное поле препятствовало попаданию на зонд электронов, рассеянных на молекулах цитозина и поверхностях электродов.

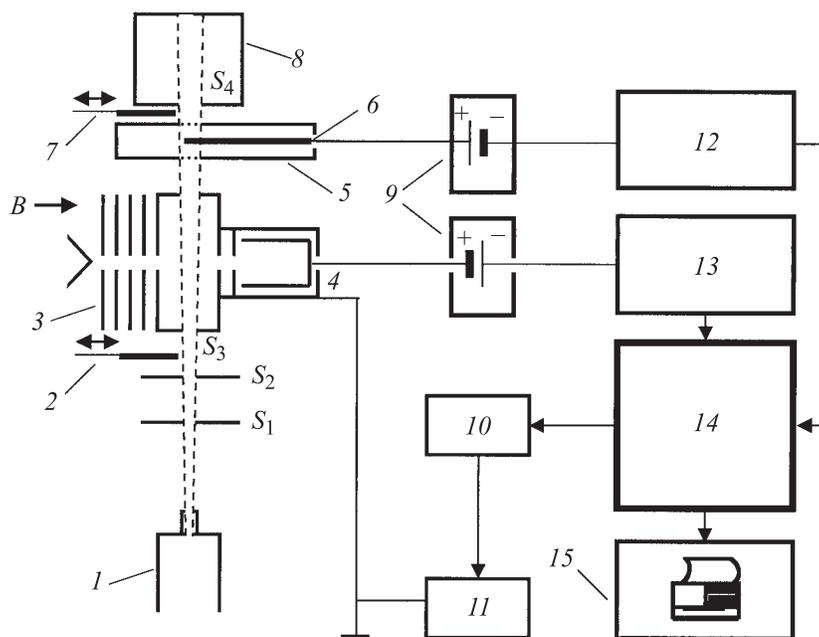


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки: 1 — источник молекулярного пучка; 2, 7 — заслонки, перекрывающие молекулярный пучок; S_1, S_2, S_3, S_4 — коллимирующие щели; 3 — электронная пушка; 4 — коллектор электронов; 5 — коллектор ионов; 6 — зонд; 8 — коллектор молекул; 9 — гальванические источники потенциалов; 10 — цифроаналоговый преобразователь (ЦАП); 11 — усилитель напряжения (УН); 12 — электрометр; 13 — преобразователь „ток-частота“ ($I-f$); 14 — персональный компьютер с интерфейсной картой PIO 3232; 15 — печатающее устройство.

Система регистрации и управления процессом измерений состояла из следующих устройств: электрометрического усилителя ионного тока, преобразователя „ток-частота“ пучка электронов, блоков ступенчатой развертки ускоряющего потенциала электронного пучка (ЦАП, УН); персонального компьютера, снабженного интерфейсной картой параллельного ввода/вывода PIO 3232; печатающего устройства. Указанная система работала в режиме измерения токов ионов и электронов при фиксированной энергии электронного пучка (при определении

абсолютного сечения ионизации) либо в режиме измерения отношений тока ионов к току электронов при ступенчатом сканировании энергии пучка электронов (для определения энергетической зависимости сечения ионизации). Эксперименты проводились при вакууме $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ Па.

Методика исследований. Экспериментальные измерения осуществлялись в три этапа. На первом этапе проводились контрольные опыты. С этой целью камера столкновений с помощью прецизионной системы напуска СНА-2 заполнялась газом SF_6 до давления $1.3 \cdot 10^{-3}$ Па. Формировался пучок электронов и регистрировался резонанс для процесса образования отрицательных ионов SF_6^- . Энергетическое положение резонанса было использовано для калибровки энергетической шкалы электронов, а его ширина на полувысоте — для определения величины $\Delta E_{1/2}$ электронного пучка. На втором этапе камера откачивалась до давления $1 \cdot 10^{-5}$ Па. Вводился в действие источник молекулярного пучка (заслонка 2 — открыта, заслонка 7 — закрыта), и измерялась энергетическая зависимость сечения образования отрицательных ионов цитозина. На третьем этапе определялось абсолютное сечение образования отрицательных ионов цитозина. Рабочим выражением при этом было:

$$Q = J_i/J_e n l, \quad (1)$$

где Q — искомое сечение ионизации, J_i , J_e — соответственно ток отрицательных ионов и ток электронов, n — концентрация молекул в месте пересечения пучков, l — длина пути электронов в молекулярном пучке. Токи J_i и J_e измерялись непосредственно, а l определялась из геометрии молекулярного пучка. Процедура определения n состояла в следующем. При закрытых заслонках 2 и 7 молекулярного пучка температура контейнера с веществом поднималась до необходимой величины (менее 430 К). После этого на заданное время открывалась заслонка 7 и при энергии электронов 1.5 eV измерялись токи ионов (J_i) и ток электронов (J_e). Время образования конденсата в пяти опытах варьировалось в пределах $(0.9-3.0) \cdot 10^3$ с. После завершения эксперимента конденсат растворялся в дистиллированной воде, и по величине поглощения раствора в ультрафиолетовой области определялась масса конденсата M . В свою очередь, M зависит от параметров эксперимента следующим образом:

$$M = n S m v t, \quad (2)$$

где n — искомая концентрация молекул в области пересечения пучков; S — сечение области пересечения пучков; m — масса молекулы;

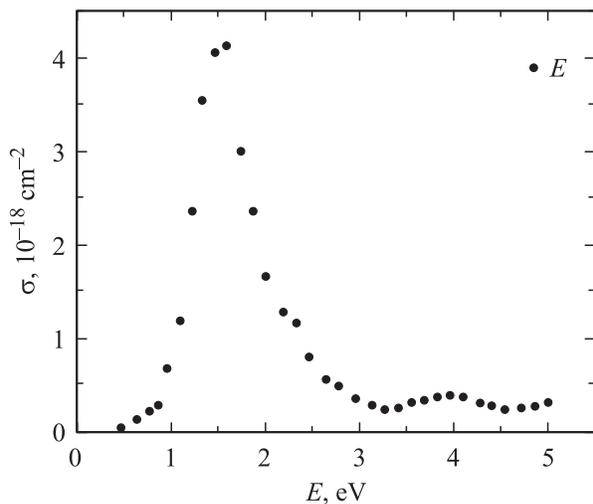


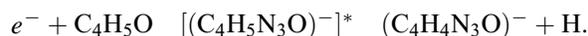
Рис. 2. Зависимость абсолютного сечения образования отрицательных ионов цитозина от энергии электронов.

v — скорость молекул в пучке; t — время, в течение которого была открыта заслонка 7. Погрешность в определении величины n составляет 17%. Эксперименты проводили при концентрации молекул в пучке $\sim 8 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$.

Результаты и их обсуждение. Эксперименты показали, что с помощью разработанных авторами данной статьи методических подходов можно не только обнаружить отрицательные ионы гетероциклической молекулы (азотистого основания нуклеиновых кислот — цитозина) в условиях электронного удара, но и прямо измерить абсолютные количества образовавшихся отрицательных ионов. Энергетическую зависимость абсолютного сечения образования отрицательных ионов цитозина иллюстрирует рис. 2. Наши эксперименты показали, что именно в энергетическом диапазоне до 5 eV наиболее эффективно происходит образование отрицательных ионов. Важно, что указанная зависимость имеет четкий резонанс при энергии электронов 1.5 eV. Максимальное сечение ионизации при этом равно $4.2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$. Измеренное нами абсолютное сечение ионизации имеет смысл полного сечения, т.е.

включает в себя сечения образования отрицательных ионов целой молекулы и ее фрагментов.

Отметим, что в соответствии с общими физическими представлениями [11] маловероятно образование в заметных количествах отрицательных ионов целой молекулы при малых концентрациях частиц. Поскольку при этих условиях не может эффективно происходить стабилизация молекулярных ионов за счет их столкновений с частицами третьего типа, то образовавшийся отрицательный ион целой молекулы, находящийся в возбужденном (электронном или колебательном) состоянии, будет диссоциировать на нейтральный и заряженный фрагменты. В области малых энергий налетающих электронов, как в нашем случае, наиболее вероятным нейтральным фрагментом является атом водорода, который имеет наименьшую величину энергии связи в пиримидиновом кольце молекулы цитозина. Таким образом, формирование отрицательных ионов будет протекать двухстадийно:



Однако при больших концентрациях частиц ситуация изменяется: за счет столкновений частиц становится наиболее вероятной стабилизация образовавшегося отрицательного иона целой молекулы. Такая ситуация, например, может иметь место в условиях облученных клеточных биоструктур.

Заключение. Апробирована разработанная авторами методика для измерения интенсивности молекулярного пучка. Впервые экспериментально определено абсолютное сечение образования отрицательных ионов молекул цитозина под действием электронов в интервале энергий 0.4–5.0 eV. Установлено, что максимальное сечение ионизации наблюдается при энергии электронов 1.5 eV и равно $4.2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$. Показано, что основной вклад в сечение вносит процесс диссоциативной ионизации.

Список литературы

- [1] Sonntag C. The chemical basis for radiation biology. London: Taylor & Francis press, 1987.
- [2] Суховия М.И., Шафранюш И.И. // Элементарные процессы при столкновениях атомных и молекулярных частиц. Чебоксары, 1987. С. 121–124.

- [3] Суховия М.И., Славик В.Н., Шафраньош И.И. и др. // Биополимеры и клетка. 1991. Т. 7. В. 6. С. 77–82.
- [4] Sukhoviya M.I., Shafranyosh M.I., Shafranyosh I.I. // Spectroscopy of Biological Molecules: New Directions. Dordrecht/Boston/London: Kluwer Acad. Publ. 1999. P. 281–282.
- [5] Суховия М.И., Шафраньош И.И., Шимон Л.Л. // Вестн. ХГУ. Биофиз. вест. 1999. № 434. В. 3. С. 39–41.
- [6] Aflatooni K., Gallup G.A., Burrow P.D. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. N 31. P. 6205–6207.
- [7] Huels M.A., Nahdorf I., Illenberger E. et al. // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. N 4. P. 1309–1312.
- [8] Sukhoviya M.I., Shafranyosh M.I., Shimon L.L. et al. // Book of Abstr. XXIII Int. Conf. phot. electron. and atom. coll. Stockholm. 2003. P. Tu067.
- [9] Шафраньош И.И., Марушка В.И. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 22. С. 16–22.
- [10] Shafranyosh I.I., Margitich M.O. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2000. V. 33. P. 905–910.
- [11] Мессе Г. Отрицательные ионы. М.: Мир, 1979. 754 с.