

Соударения медленных электронов с молекулами тимина

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

Институт электронной физики НАН Украины,
88017 Ужгород, Украина

e-mail: irinav.chernyshova@gmail.com

Поступила в редакцию 14.06.2018 г.

В окончательной редакции 10.09.2018 г.

С использованием гипоциклоидального электронного спектрометра измерены полное сечение рассеяния медленных (0–9 eV) электронов и сечение диссоциативного прилипания электронов к молекулам тимина в газовой фазе, а также проведены исследования сечения ионизации молекулы в области энергий 9–32 eV. В сечении рассеяния обнаружены особенности, обусловленные образованием и распадом короткоживущих состояний отрицательного иона молекулы. Три из них ($E = 0.32, 1.71$ и 4.03 eV) относятся к резонансам формы, остальные, наблюдаемые нами впервые — к резонансам Фешбаха (или к core-excited резонансам). В полном сечении диссоциативного прилипания в области энергий $E < 4$ eV наблюдается четкая структура, обусловленная образованием отрицательного иона $(T-H)^-$, а выше 4 eV — менее интенсивная структура, связанная с суммарным вкладом фрагментных ионов тимина. Проанализирована корреляция особенностей, обнаруженных в полном сечении рассеяния и в сечении диссоциативного прилипания. Абсолютное полное сечение рассеяния получено нормировкой измеренной кривой на теоретический расчет. В полном сечении ионизации наблюдаются особенности, связанные как с влиянием образования фрагментных ионов, так и с ионизацией вследствие выбивания электронов с орбиталей внешней оболочки молекулы.

DOI: 10.21883/OS.2019.02.47190.162-18

Введение

Взаимодействие низкоэнергетических (медленных) электронов с молекулами ДНК, РНК и их компонентами в последнее время является предметом интенсивных исследований [1,2]. Эксперименты [3–5] показали, что медленные электроны ($E < 15$ eV) могут приводить к разрыву одной или двух нитей ДНК и, следовательно, к повреждениям макро- и микроструктуры этих молекул, вызывающих гибель отдельных клеток и организма в целом. Это открытие послужило стимулом для ряда экспериментов, целью которых являлось объяснение различных аспектов взаимодействия медленных электронов с молекулами ДНК и РНК.

В экспериментах [6–20], выполненных с парообразными (газообразными) мишенями, исследовались соударения электронов с молекулярными подгруппами, включающими пуриновые (аденин (A) и гуанин (G)), а также пиримидиновые (цитозин (C) и тимин (T)) основания ДНК и урацил (U) — основание РНК. В большинстве из этих экспериментов изучалось диссоциативное прилипание [7,9–16] и/или возбуждение электронным ударом и ионизация [8,11,14,16–20]. Только авторы работы [6] выполнили трансмиссионные эксперименты, в которых определили энергии резонансов в сечениях рассеяния электронов молекулами U, T, C, G и A и, основываясь на своих расчетах, идентифицировали особенности, наблюдаемые в сечениях рассеяния, как π^* -резонансы формы. Спектры энергетических потерь электронов были измерены авторами [8] для изучения электронного и колебательного возбуждений молекулы тимина. Диссоциативное прилипание электронов к молекулам A, C, T

исследовалось в работах [13,15]. В своих измерениях авторы [13] использовали экспериментальную установку с пересекающимися (электронным и нейтральным молекулярным) пучками в сочетании с квадрупольным масс-спектрометром. Кроме наблюдаемых ранее ионов $(C-H)^-$ и $(T-H)^-$, авторы детектировали пять других анионных фрагментов для молекулы C и восемь — для T и изучили их выход в зависимости от энергии бомбардирующих электронов.

В работе [15] для исследования процесса диссоциативного прилипания применялась трансмиссионная спектроскопия с модифицированным трохоидальным электронным спектрометром, который ранее использовался для определения вертикальных энергий прилипания [6]. Для селекции электронов в пучке по энергии применялось магнитное поле. Ток отрицательных ионов, образованных в соударениях электронов с молекулами, детектировался на стенке ячейки столкновений. Значение сечения определялось из соотношения тока отрицательных ионов, детектируемого при низких энергиях электронного пучка, и тока положительных ионов, определенного в максимуме сечения ионизации. Абсолютное значение сечения диссоциативного прилипания получали нормировкой на сечение образования положительных ионов, рассчитанное с использованием приближения binary-encounter-Bethe (BEB) [21,22].

Для молекул азотистых оснований нуклеиновых кислот имеются как экспериментальные, так и теоретические данные по ионизации электронным ударом [11,23,24] и фотонами [25–27]. Такие исследования позволяют получить данные об адиабатических и вертикальных потенциалах ионизации (IP), а также об энер-

гиях появления (АЕ) различных ионных фрагментов, образующихся при диссоциации молекулярных ионов. Масс-спектрометрические исследования фрагментации молекулы тимина в процессе ионизации выполнены в работе [23] при двух значениях энергии ионизирующих электронов — 70 и 20 eV. Измерения, выполненные при энергии электронов 70 eV, дают более богатый масс-спектр, чем при меньших энергиях электронов. В масс-спектр, измеренный при энергии ионизирующих электронов 20 eV, доминирующий вклад вносит материнский ион $C_5H_6N_2O_2^+$ с массовым числом $m/z = 126$ amu (atomic mass unit) и, кроме того, наблюдаются ионные фрагменты с $m/z = 83$ и 55 amu.

Для молекулы тимина также выполнены эксперименты с высокоэнергетическими электронами с целью определения энергии связи молекулярных орбиталей [28]. Найдены энергии связи 9 орбиталей внешней оболочки молекулы. В работе [26] с использованием метода многочастичных функций Грина рассчитаны вертикальные энергии ионизации 14 орбиталей внешней оболочки молекулы.

В литературе, однако, приводятся противоречивые данные как об абсолютных значениях сечений образования отрицательных и положительных ионов молекул азотистых оснований нуклеиновых кислот, так и о порогах появления молекулярных ионов и их фрагментов, поэтому постановка новых прецизионных исследований является актуальной и необходимой. В предыдущих исследованиях [29,30] мы изучали процессы возбуждения молекул азотистых оснований нуклеиновых кислот урацила и тимина в газовой фазе медленными электронами. Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия медленных электронов с молекулами тимина, а именно процессов рассеяния электронов и образования отрицательных и положительных ионов.

Эксперимент и методика

Для исследования соударений электронов с молекулами тимина в газовой фазе использовался гипоциклоидальный электронный спектрометр [31], состоящий из двух идентичных гипоциклоидальных электронных монохроматоров (ГЭМ) [32], 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 его уникальностью, заключающейся в том, что он может работать в области очень малых (практически нулевых) значений энергии, обладая при этом 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 $\Delta E_{1/2} = 80$ meV при токе электронов 120 nA.

Весь спектрометр помещался в однородное магнитное поле напряженностью 120 Oe, создаваемое парой колец Гельмгольца (с внутренним диаметром 210 mm), вдоль силовых линий магнитного поля.

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 термомпарами.

Порошок тимина, помещенный в кварцевую ампулу, находящуюся в резервуаре молекулярного источника, постепенно нагревался до температуры 120°C. Пары тимина по металлической трубке поступали непосредственно в паронаполненную ячейку. Отметим, что для предотвращения конденсации молекул тимина на электродах спектрометра его температура поддерживалась на 20–30°C выше температуры резервуара с исследуемым веществом. Рабочее давление в вакуумной камере было не больше $2 \cdot 10^{-6}$ Pa.

При изучении полного сечения рассеяния (ПСР) 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:

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

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

При изучении сечения образования отрицательных (положительных) ионов ток ионов, образовавшихся при соударении электронов с молекулами тимина, детектировался на коллектор ионов, установленный внутри камеры столкновений перпендикулярно к 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, а при регистрации положительных ионов — небольшой отрицательный потенциал относительно камеры столкновений.

Результаты измерений и их обсуждение

Молекула тимина ($C_5H_6N_2O_2$) — производное пиримидина (имеет в своем составе одно шестичленное пиримидиновое кольцо), является одним из четырех нуклеотидных оснований, важным компонентом макромолекул ДНК. В наших экспериментах использовался образец тимина производства компании Sigma-Aldrich в виде белого кристаллического порошка (чистотой 99%)

без дополнительной очистки. Температура плавления тимина 316°C [33].

Рассеяние электронов молекулами

Энергетическая зависимость полного сечения рассеяния электронов молекулами тимина, измеренная в области энергий электронов от 0 до 9.50 eV, приведена на рис. 1. Отличительной особенностью измеренного нами сечения является его сильный спад с увеличением энергии электронов от 0 до 1eV, что характерно для полярных молекул [34,35]. В этой области энергий ($E < 1\text{ eV}$) на сильном спаде сечения наблюдается слабовыраженная особенность. В области энергий 1–5 eV наблюдаются две четкие резонансные особенности, а выше 5.00 eV можно выделить еще несколько слабо выраженных особенностей.

Наиболее выраженные особенности в ПСР электронов молекулами тимина (при энергиях 1.71 и 4.03 eV) обусловлены влиянием резонансов формы, которые образуются при кратковременном (10^{-15} s) захвате электрона молекулой на свободную π^* -орбиталь. Эти резонансы ранее были обнаружены в [6] и идентифицированы как антисвязанные состояния. На рис. 1 вертикальными линиями, обозначенными $\pi_1^* - \pi_3^*$, показаны положения этих резонансов [6]. Для выделения резонансных особенностей, обнаруженных в ПСР, и более точного определения их энергетического положения мы вычли из измеренной энергетической зависимости сечения (σ_t) аппроксимированную гладкую кривую подложки сечения рассеяния (σ_{app}). Выделенные резонансные вклады ($\sigma_t - \sigma_{app}$) показаны на вставке рис. 1. Положения особенностей (E) в eV приведены в табл. 1, где для сравнения также представлены данные экспериментов [6] и теоретических расчетов [6,16,36,37]. Как видно из рис. 1 и табл. 1, положения наблюдаемых нами особенностей хорошо согласуются с данными работы [6].

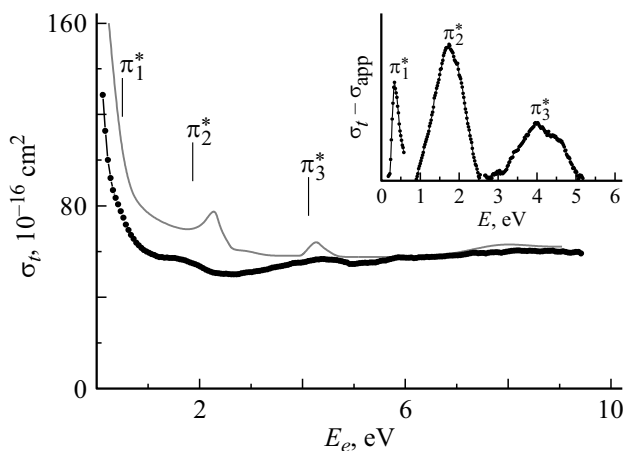


Рис. 1. Энергетическая зависимость полного сечения рассеяния электронов молекулами тимина (точки — наши результаты, сплошная линия — расчет [37]). На вставке показан резонансный вклад в сечение рассеяния.

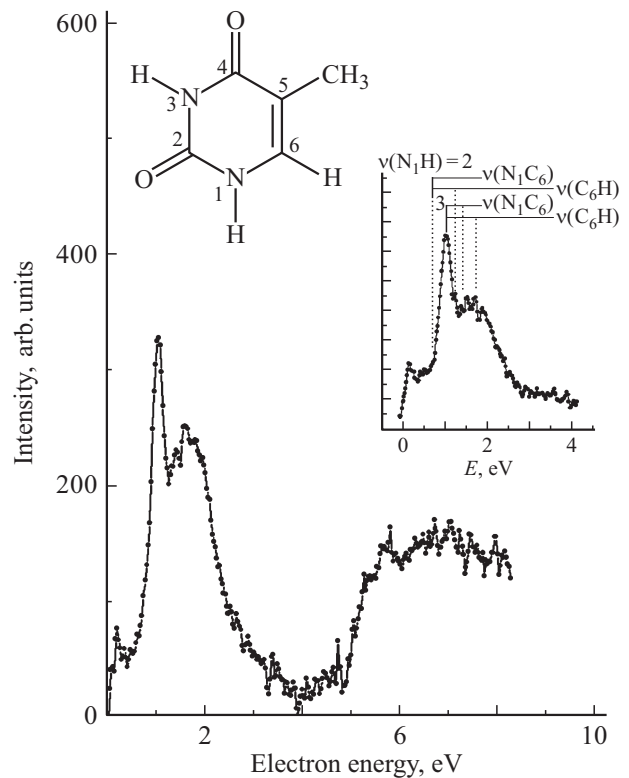


Рис. 2. Энергетическая зависимость полного сечения диссоциативного прилипания электронов к молекулам тимина. На вставке показано это сечение в области 0–4 eV, измеренное с меньшим шагом сканирования по энергии (0.02 eV). Указаны колебательные уровни, заимствованные из работы [16].

Особенность, наблюдаемая в области энергий 3–5 eV с максимумом при значении энергии 4.03 eV, носит сложный характер. По-видимому, она представляет собой результат перекрывания нескольких состояний. Мы воспользовались методом нелинейного фитирования лоренцевыми контурами для определения энергетического положения максимумов, наблюдаемых в этой области энергий (табл. 1). Расчеты [16] свидетельствуют о наличии низкоэнергетических σ^* -резонансов формы в этой области энергий ($\sigma_2^* = 3.42\text{ eV}$ и $\sigma_3^* = 3.75\text{ eV}$). Энергетические положения этих резонансов хорошо согласуются с результатами наших исследований (табл. 1).

Выше энергии 4.5 eV наблюдаются особенности, которые, по-видимому, следует отнести к резонансам Фешбаха (или core-excited resonances) [38]. Отметим, что подобные резонансы наблюдались в расчетах, выполненных R -матричным методом для молекулы урацила [35], химически близкой к молекуле тимина. Основное отличие между ними состоит в наличии метильной группы при углероде C5 у тимина (см. структурную формулу молекулы на рис. 2).

Для определения абсолютного значения полного сечения рассеяния электронов молекулами тимина мы пронормировали наши данные при энергии 5.80 eV на расчет [37]. Как видно из рис. 1, сечение рассеяния

Таблица 1. Энергетическое положение особенностей, наблюдаемых в полном сечении рассеяния электронов на молекулах тимина

| Эксперимент | | Теория | | | | | |
|---------------------------------|----------|----------|-------------------------|-----------|----------|----------|--------------|
| Наши данные (± 0.05 eV) | [6] | [36] | [6] (± 0.08 eV) | | [37] | [16] | |
| E , eV | E , eV | E , eV | E , eV | Состояние | E , eV | E , eV | Состояние |
| 0.32 | 0.29 | 0.32 | 0.364 | π_1^* | 0.3 | | |
| 1.71 | 1.71 | | 1.771 | π_2^* | 1.9 | | |
| 2.57 | | | | | | 2.40 | σ_1^* |
| 3.41 | | | | | | 3.42 | σ_2^* |
| 3.75 | | | | | | 3.75 | σ_3^* |
| 4.03 | 4.05 | | 4.057 | π_3^* | 5.7 | | |
| 4.55 | | | | | | | |
| 5.37 | | | | | | | |
| 6.82 | | | | | | | |
| 7.46 | | | | | | | |
| 8.28 | | | | | | | |

достигает значения $60 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ при этой энергии и до энергии 9.50 eV практически не изменяется.

Образование отрицательных ионов

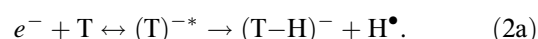
Образование отрицательных ионов при соударении электронов низких энергий с нейтральными молекулами является, как правило, резонансным процессом и осуществляется через диссоциативное прилипание электронов к молекулам [39]: на начальном этапе происходит образование короткоживущего состояния отрицательного иона молекулы, которое далее распадается на отрицательный ион и фрагменты.

На рис. 2 приведена измеренная нами энергетическая зависимость сечения диссоциативного прилипания электронов к молекуле тимина в области энергий бомбардирующих электронов 0–8.20 eV. Измерения выполнялись при токе первичного электронного пучка 20 nA, шаг сканирования по энергии составлял 20 и 50 meV, моноэнергетичность была 200 meV. Особое внимание уделялось области энергий 0–4 eV, где наблюдается интенсивная структура. Отметим, что измеряемое нами сечение диссоциативного прилипания имеет смысл полного сечения, поскольку измеряются вклады всех образованных в камере столкновений отрицательных ионов. Из рис. 2 видно, что на энергетической зависимости сечения диссоциативного прилипания наблюдаются две выраженные структуры: одна — в области энергий от 0 до 4 eV, вторая — от 4 eV и выше. Интенсивность второй структуры приблизительно в два раза меньше интенсивности пика при значении энергии 1.02 eV. Видно, что образование отрицательных ионов тимина наиболее эффективно происходит в узкой области малых энергий 0–4 eV, носит резонансный характер. Здесь наблюдаются узкий интенсивный максимум при 1.02 eV

и более широкий, но менее интенсивный максимум при ~ 1.73 eV.

На вставке рис. 2 представлены результаты измерений полного сечения диссоциативного прилипания в области энергий 0–4 eV, выполненные с меньшим шагом ($\Delta E = 20$ meV) сканирования по энергии. Это позволило лучше проявиться колебательной структуре молекулы. Показанные на вставке колебательные уровни представляют результаты расчетов, взятые из работы [16]. Положения особенностей, наблюдаемых на измеренной кривой, приводятся в табл. 2. Для их анализа мы воспользовались данными работы [13].

Как видно, наибольший вклад в сечение прилипания вносят ионные фрагменты $(T-H)^-$. Они наблюдаются в области энергий ниже 4 eV и образуются элиминированием атома водорода из материнского молекулярного аниона:



В области энергий выше 4 eV основной вклад происходит от следующих ионных фрагментов: $(T-2H)^-$, $(C_4H_5N_2O)^-$, $(C_3H_2NO)^-$, $(C_3H_4N)^-$, $(OCN)^-$ и $(CN)^-$.

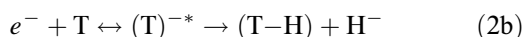
Как было показано в [16], выход нейтральных атомов H (дегидрирование) является избирательным к их положению в молекуле, и происходит исключительно из положений N1 и N3 (см. структурную формулу молекулы на рис. 2). Причем механизм дегидрирования из этих двух возможных положений различен. Так, потеря атома H из положения N1 (связь N1–H) происходит через образование резонанса Фешбаха при колебательном возбуждении (vibrational Feshbach resonance) (подробнее см. в [16]). Это приводит к появлению максимумов (небольшого при энергии 0.7 eV и интенсивного при 1.02 eV) в сечении (вставка на рис. 2). Из положения N3 атомы H отрываются вследствие образования и распада промежуточного (короткоживущего) состояния

Таблица 2. Сравнение энергетического положения особенностей, наблюдаемых в полном сечении диссоциативного прилипания электронов к молекулам тимина с положениями резонансов в выходе ионных фрагментов, сформированных в процессе диссоциативного прилипания электронов к молекулам тимина [13]

| Наши результаты (в eV) | Энергетическое положение резонансов для выхода ионных фрагментов [13] (в eV) | | | | | | |
|---------------------------|---|---------------------|---|---|--|--------------------|-------------------|
| | (T-H) ⁻ | (T-2H) ⁻ | (C ₄ H ₅ N ₂ O) ⁻ | (C ₃ H ₂ NO) ⁻ | (C ₃ H ₄ N) ⁻ | (OCN) ⁻ | (CN) ⁻ |
| 0.16 | 0.04 | 0 | | | | | |
| 0.71 | 0.7 | | | | | | |
| 1.02 | 1.02 | | | | | | |
| 1.24 | 1.24 | | | | | | |
| 1.41 | 1.47 | 1.41 | | | | | |
| 1.73 | 1.74 | | | | | | |
| 1.89 | | | | | | | |
| 2.9 | | | | | | 2.33 | |
| 5.32 | 5.4 | | | | | | |
| 5.66 | | | 5.95 | | | | |
| 6.71 | 6.8 | | | 6.71 | | 6.81 | |
| 7.02 | | | | | 7.06 | | |
| 7.48 | | 7.39 | | | | | |
| 7.95 | 7.8 | | 7.96 | | | 7.91 | 6.94 |

отрицательного иона молекулы, связанного с π^* - и σ^* -молекулярными орбиталями. Этот процесс проявляется широким максимумом в сечении прилипания при энергии 1.73 eV.

Следует также отметить возможность комплементарной реакции (процесса, дополнительного к (2a)) [40]:



с образованием отрицательного иона водорода. Этот процесс также является избирательным к положению атома Н и его связи с другими атомами молекулы. Из сравнения результатов наших измерений (рис. 2 и табл. 2) с данными работы [40] можно заключить, что особенности, наблюдаемые при энергиях 5.66 и 6.71 eV, обусловлены влиянием процесса (2) с потерей H^- из положений N1 и N3 соответственно.

Интересно сопоставить проявление особенностей, наблюдаемых на энергетических зависимостях ПСР (рис. 1) и полного сечения диссоциативного прилипания электронов к молекулам тимина (рис. 2). Так же как и в случае с молекулой урацила [14], в ПСР электронов на молекулах тимина отсутствует вклад от интенсивного максимума, наблюдаемого при энергии 1.02 eV в сечении диссоциативного прилипания. Однако широкие особенности, расположенные при энергии ~ 1.73 eV в этих сечениях, коррелируют.

Образование положительных ионов

Энергетическая зависимость сечения образования положительных ионов (функция ионизации) тимина при

столкновении с электронами приведена на рис. 3. Первый потенциал ионизации молекулы тимина — 9.2 ± 0.05 eV, определенный нами линейной экстраполяцией начального участка экспериментальной кривой (вставка на рис. 3), удовлетворительно согласуется с данными, полученными другими методами: 9.2, 9.19, 9.43, 9.18 eV [41,26,24,25] соответственно. Как видно из рис. 3, на измеренной функции ионизации молекулы тимина наблюдается рост тока регистрируемых ионов во всем исследуемом диапазоне энергий. Кроме того, на кривой заметна структура в виде изломов и небольших ступенек (указаны стрелками на рис. 3 и вставке). Отметим, что приведенное здесь сечение имеет смысл полного сечения, так как включает в себя сечения образования ионов целой молекулы и ее фрагментов, т. е. продуктов диссоциативной ионизации.

Для выделения особенностей и более точного определения их энергетического положения из измеренной функции ионизации (σ_{exp}^i) вычли вклад прямой ионизации, аппроксимированный полиномом 7-й степени (σ_{app}^i). Полученный результат ($\sigma_{\text{exp}}^i - \sigma_{\text{app}}^i$) (кривая 1) приведен на рис. 4. На этом же рисунке для сравнения приведен фотоэлектронный спектр (кривая 2), измеренный при энергии фотонов $h\nu = 40$ eV для угла наблюдения $\theta = 90^\circ$ [26]. На рис. 4 мы ограничились диапазоном энергий от 8.5 до 21 eV, поскольку при более высоких энергиях интерпретация структуры сечения ионизации молекулы затруднительна. Энергетические положения особенностей, наблюдаемых на кривой 1, приведены в табл. 3. Для интерпретации полученных результатов мы воспользовались данными экспериментов и расчетов по фотоионизации молекулы тимина [25,26,42], которые

Таблица 3. Энергетическое положение особенностей, наблюдаемых в полном сечении ионизации молекулы тимина электронами в области энергий от порога до 20.5 eV

| Наши результаты | | Молекулярная орбиталь [26] | Вертикальная энергия ионизации, eV | | | |
|---------------------|---|----------------------------|------------------------------------|------------------|-------------------|----------------------|
| Область энергий, eV | Вертикальная энергия ионизации (± 0.05 eV) | | Эксперимент (± 0.02 eV) [26] | Теория OVGf [26] | Эксперимент [25] | Теория [42] |
| 9.0–9.7 | 9.2 | $6a''(\pi_6)$ | 9.19 | 8.85 | 9.18 (π_1) | 9.14 (π_1) |
| 9.7–10.25 | 9.96 | $18a'(\sigma O)$ | 10.14 | 10.46 | 10.03 (n_1) | 9.95 (σO) |
| 10.25–12.7 | 10.45 | $5a''(\pi_5)$ | 10.45 | 10.46 | 10.39 (π_2) | 10.43 (π_2) |
| | 10.89 | $17a'(\sigma O)$ | 10.89 | 11.36 | 10.82 (n_2) | 10.99 (σO) |
| | 12.27 | $4a''(\pi_4)$ | 12.27 | 12.52 | 12.27 (π_3) | 12.52 (π_3) |
| 12.7–14.12 | 13.49 | $16a'(\sigma)$ | 13.31 | 13.92 | | |
| 14.12–15.53 | 14.76 | $2a''(\pi_2)$ | 14.85 | | | |
| | 14.98 | $14a'(\sigma)$ | 14.90 | | | |
| | 15.05 | | 15.02 | | | |
| | 15.37 | | | 15.49 | | |
| 15.53–16.19 | 15.92 | $1a''(\pi_1)$ | 15.75 | | | |
| | 16.11 | | | 16.08 | | |
| 16.19–17.36 | 16.67 | $12a'(\sigma)$ | | 16.35 | | |
| | 16.85 | $11a''(\sigma)$ | 16.86 | | | |
| | 17.03 | | | | | |
| 17.36–18.05 | 17.51 | $11a'(\sigma)$ | | 17.37 | | |
| | 17.96 | $10a'(\sigma)$ | 18.03 | | | |
| | | $9a'(\sigma)$ | | | | |
| 18.05–18.50 | 18.05 | $a''(\pi_1)$ | | | | |
| | 18.23 | | | | | |
| 18.5–20.5 | 19.47 | | | | | |

также приведены в этой таблице. Укажем, что на рис. 4 стрелками показаны расчетные данные вертикальных энергий ионизации, взятые из работы [26].

Появление тока ионов при значении энергии электронов 9.2 eV (рис. 3) свидетельствует об образовании материнского иона T^+ молекулы тимина в результате прямого процесса ионизации — выбивания электрона из π -орбитали внешней оболочки молекулы [26]. Ионизация приводит к изменению длин связей — увеличению длины связи C5–C6 и уменьшению длины связи N1–C6 (см. структурную формулу молекулы на рис. 2). Так, длины связей C5–C6 и N1–C6 в нейтральной молекуле

тимина равны 1.344 и 1.379 Å, тогда как в катионе — 1.409 и 1.320 Å [43].

В диапазоне энергий ионизирующих электронов от порога до 14 eV на функции ионизации наблюдаются небольшие изломы при энергиях 9.20, 9.82, 10.23, 10.51, 10.65, 11.99, 13.08 и 13.93 eV (частично указаны стрелками на вставке и рис. 3). По аналогии с работой [44] эти значения энергий были определены как точки пересечения каждого из серии аппроксимированных линейных сегментов функции ионизации. Эти энергии соответствуют порогам (энергиям появления) новых ионизационных процессов.

Широкая особенность с максимумом при энергии 11.5 eV, очевидно, является результатом суперпозиции нескольких полос (кривая 1 на рис. 4). Так, сравнение кривой 1 с фотоэлектронным спектром тимина (кривая 2) показывает, что эта особенность является результатом перекрывания по меньшей мере двух полос (с максимумами при 10.89 и 12.27 eV). Эти полосы связаны, согласно расчетам методом OVGf (outer-valence Green's function) [26], с ионизацией из σ - и π -орбиталей внешней оболочки молекулы соответственно (табл. 3).

В области энергий 14.12–15.53 eV наблюдается структура, интерпретировать которую однозначно очень сложно из-за присутствия множества сателлитов [26]. Энергетическое положение этой широкой особенности совпадает с широкой особенностью, наблюдаемой в фотоэлектронном спектре (кривая 2). Согласно расчетам [26], она обязана удалению $2a''(\pi_2)$ - и $14a'(\sigma)$ -электронов молекулы.

Как видно из рис. 4, значительные вклады в полное сечение ионизации наблюдаются также в области энергий выше 15.5 eV. Положения особенностей, наблюдаемых нами при энергиях ~ 16.7 и ~ 18 eV, совпадают с особенностями в фотоэлектронном спектре. Согласно [26], их появление обусловлено удалением $11a'(\sigma)$ -

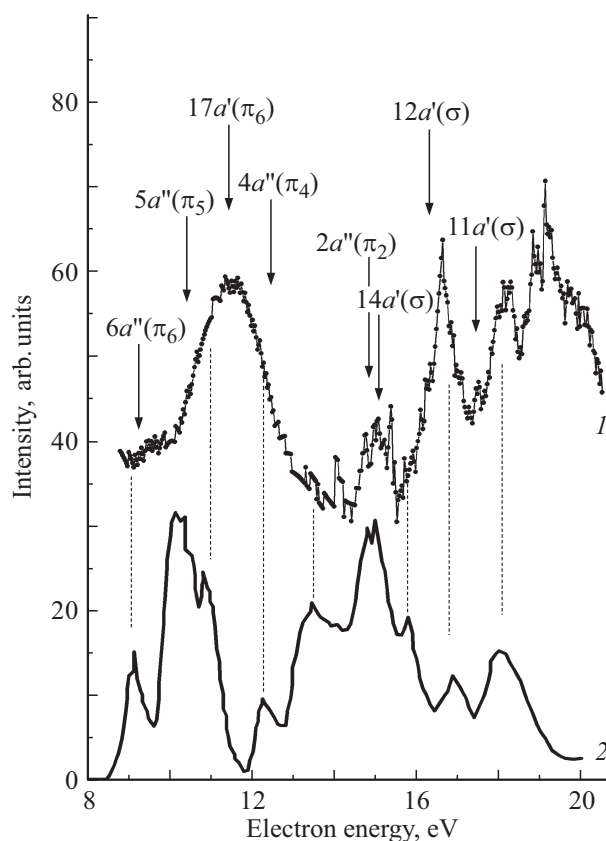
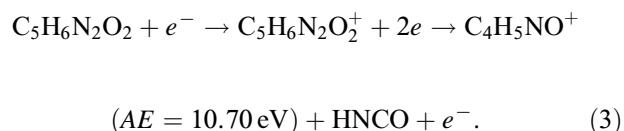


Рис. 4. Сравнение структуры, наблюдаемой в полном сечении ионизации (1) с фотоэлектронным спектром, измеренным для энергии фотонов $h\nu = 40$ eV и угла наблюдения $\theta = 90^\circ$ [26] (2).

а также $10a'(\sigma)$ - и $9a'(\sigma)$ -электронов внешней оболочки молекулы.

Анализ результатов наших измерений с использованием работ [23,27], показал, что при ионизации молекулы тимина вблизи энергии 10.65 eV наблюдается влияние процесса образования ионного фрагмента:



Этот ион образуется в результате разрыва двух связей N3–C4 и C2–N1 материнского иона. Последняя связь намного слабее в катионе, чем в нейтральной молекуле [27].

Изломы, наблюдаемые в сечении ионизации тимина (рис. 3) при больших значениях энергии электронов 21.5, 25.00 и 27.3 eV, возможно, связаны с диссоциативной ионизацией молекулы [19]. Так, в работе [20] наблюдали ионные фрагменты $m/z = 51, 52$ и 37 аму, которые имеют энергии появления выше 20 eV.

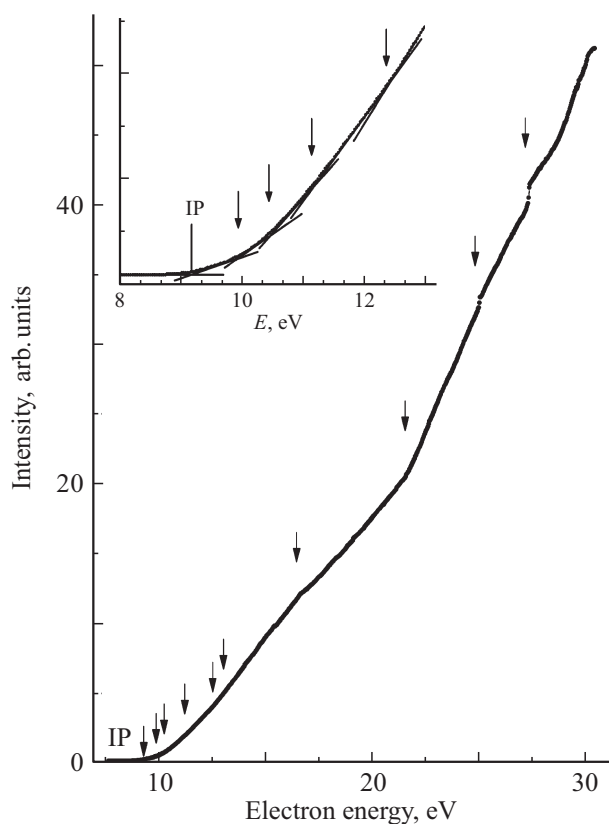


Рис. 3. Энергетическая зависимость полного сечения образования положительных ионов при столкновении электронов с молекулами тимина. На вставке показан припороговый участок сечения ионизации.

Заключение

Исследованы процессы рассеяния электронов, образования отрицательных и положительных ионов, происходящие при столкновениях медленных электронов с молекулами тимина в газовой фазе.

Проведенные исследования показали, что взаимодействие электронов с молекулами тимина в области низких энергий ($E < 8 \text{ eV}$) носит резонансный характер. Наличие резонансов выявлено как в полном сечении рассеяния, так и в сечении диссоциативного прилипания электронов к молекулам. В полном сечении рассеяния в области энергий ниже 4.5 eV обнаружены три резонанса формы, которые относятся к π^* -состояниям. Дополнительно в области энергий выше 4.5 eV мы наблюдали еще несколько резонансных состояний, которые можно отнести к резонансам Фешбаха (core-excited-резонансы).

В полном сечении диссоциативного прилипания электронов к молекулам тимина в области энергий $E < 4 \text{ eV}$ наблюдается четкая структура, обусловленная образованием отрицательного иона $(\text{T}-\text{H})^-$. Наши исследования показали, что отрицательные ионные фрагменты формируются и в области энергий выше 4 eV , однако эффективность их образования в ~ 2 раза ниже. Проанализирована корреляция особенностей, обнаруженных в двух этих сечениях. Показано, что в полном сечении рассеяния электронов отсутствует вклад от интенсивного максимума, наблюдаемого в полном сечении диссоциативного прилипания при энергии 1.02 eV , но коррелируют широкие особенности, расположенные при энергии $\sim 1.73 \text{ eV}$.

Продемонстрировано, что процессы образования положительных ионов молекулы тимина вблизи порога осуществляются за счет удаления электронов из σ - и π -орбиталей валентной оболочки молекулы. Кроме того, в исследованном диапазоне энергий (от порога до 32 eV) наблюдается вклад процесса диссоциативной ионизации фрагментов.

Список литературы

- [1] *Sanche L.* // Eur. Phys. J. D. 2005. V. 35. P. 367.
- [2] *Mc Conkey J.W., Malone C.P., Johnson P.V., Winstead C., Mc Koy V., Kanik I.* // Phys. Rep. 2008. V. 466. P. 1.
- [3] *Boudaiffa B., Cloutier P., Hunting D., Huels M.A., Sanche L.* // Science. 2000. V. 287. P. 1658.
- [4] *Dugal P.-C., Abdoul H., Sanche L.* // J. Chem. Phys. B. 2000. V. 104. P. 5610.
- [5] *Huels M.A., Boudaiffa B., Cloutier P., Hunting D., Sanche L.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 4467.
- [6] *Aflatooni K., Gallup G.A., Burrow P.D.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 6205.
- [7] *Abouaf R., Pommier J., Dunet H.* // Int. J. Mass. Spectr. 2003. V. 226. P. 397.
- [8] *Abouaf R., Pommier J., Dunet H.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 381. P. 486.
- [9] *Hanel G., Gstir B., Denifl S., Scheier P., Probst M., Farizon B., Farizon M., Illenberger E., Mark T.D.* // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. N 18. P. 188104.
- [10] *Denifl S., Ptasinska S., Cingel M., Matejcik S., Scheier P., Mark T.D.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 377. P. 74.
- [11] *Шафранюш И.И., Суховия М.И., Шафранюш М.И., Шимон Л.Л.* // ЖТФ. 2008. Т. 78. В. 12. С. 7.
- [12] *Denifl S., Ptasinska S., Hanel G., Gstir B., Scheier P., Probst M., Farizon B., Farizon M., Matejcik S., Illenberger E., Mark T.D.* // Phys. Scr. 2004. V. T110. P. 252.
- [13] *Denifl S., Ptasinska S., Probst M., Hrusak J., Scheier P., Mark T.D.* // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 6562.
- [14] *Scheer A.M., Aflatooni K., Gallup G.A., Burrow P.D.* // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92. P. 068102.
- [15] *Aflatooni K., Scheer A.M., Burrow P.D.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 054301.
- [16] *Burrow P.D., Gallup G.A., Scheer A.M., Denifl S., Ptasinska S., Mark T., Scheier P.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. P. 124310.
- [17] *Эрдевди Н.М., Звенигородский В.В., Шпеник О.Б., Романова Л.Г.* // Опт. и спектр. 2013. Т. 114. № 1. С. 1.
- [18] *Шпеник О.Б., Эрдевди Н.М., Звенигородский В.В., Романова Л.Г.* // ЖПС. 2013. Т. 80. № 1. С. 46.
- [19] *Shafranyosh I.I., Sukhoviya M.I.* // Opt. Spectrosc. 2007. V. 102. N 4. P. 500.
- [20] *Van der Burgt P.J.M., Mahon F., Barrett G., Gradziel M.L.* // Eur. Phys. J. D. 2014. V. 68. P. 151 (1–9).
- [21] *Bernhardt Ph., Paretzke H.G.* // Int. J. Mass. Spectr. 2003. V. 223. P. 599.
- [22] *Mozejko P., Sanche L.* // Radiat. Phys. Chem. 2005. V. 73. P. 77.
- [23] *Rice J.M., Dudek G.O., Barber M.* // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 4569.
- [24] *Verkin B.I., Sukodub L.F., Yanson I.K.* // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1976. V. 228. P. 1452.
- [25] *Urano S., Yang X., LeBreton P.* // J. Mol. Struct. 1989. V. 214. P. 315.
- [26] *Trofimov A.B., Schürmer J., Kobaychev V.B., Potts A.W., Holland D.M.P., Karlsson L.* // J. Phys. B. 2006. V. 39. P. 305.
- [27] *Jochims H.-W., Schwell M., Baumgartel H., Leach S.* // Chem. Phys. 2005. V. 314. P. 263.
- [28] *Koyler C.J.* Electronic Collisions with Molecules of Biological Relevance. 2011. PhD Thesis, University of Adelaide, 140 p.
- [29] *Чернышова И.В., Контрош Е.Э., Маркуш П.П., Шпеник О.Б.* // Опт. и спектр. 2012. Т. 113. № 1. С. 7.
- [30] *Чернышова И.В., Контрош Е.Э., Маркуш П.П., Шпеник О.Б.* // Опт. и спектр. 2013. Т. 115. № 5. С. 31.
- [31] *Kontros J.E., Szoter L., Chernyshova I.V., Shpenik O.B.* // J. Phys. B. 2002. V. 35. P. 2195.
- [32] *Романюк Н.И., Шпеник О.Б., Манди Й.А., Панин Ф.Ф., Чернышова И.В.* // ЖТФ. 1993. Т. 63. С. 138.
- [33] NIST Chemistry webbook, available at: <http://webbook.nist.gov>.
- [34] *Winstead C., Mc Koy V.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 174304.
- [35] *Dora A., Tennyson J., Bryjko L., van Mourik T.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. P. 164307.
- [36] *Sevilla M.D., Besler B., Colson A.-O.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 1060.
- [37] *Winstead C., Mc Koy V., Sanchez S.* // J. Chem. Phys. 2007. V. 127. P. 085105.
- [38] *Jordan K.D., Burrow P.D.* // Chem. Rev. 1987. V. 87. P. 557.

- [39] *Илленбергер Е., Смирнов Б.М.* // УФН. 1998. Т. 168. № 7. С. 731.
- [40] *Ptasinska S., Denifl S., Grill V., Mark T.D., Illenberger Eu., Scheier P.* // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. P. 093201.
- [41] *Dougherty D., Wittel K., Meeks J., Mc Glynn S.P.* // J. Am. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 3817.
- [42] *Dolgounitcheva O., Zakrzewski V.G., Ortiz J.V.* // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 8411.
- [43] *Bravaya K.B., Kostko O., Dolgikh S., Landau A., Ahmed M., Krylov A.I.* // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. P. 12305.
- [44] *Rosinger W., Grade M., Hirschwald W.* // Int. J. Mass Spect. Ion Phys. 1983. V. 47. P. 239.