

02.2;09.1

## Процессы возбуждения при столкновениях электронов с молекулами глутамина

© Н.М. Эрдевди, А.И. Булгакова<sup>¶</sup>, О.Б. Шпеник, А.Н. Завилопуло

Институт электронной физики НАН Украины, Ужгород, Украина

<sup>¶</sup> E-mail: alla.bulgakova.uzh@gmail.com

Поступило в Редакцию 13 марта 2020 г.

В окончательной редакции 18 мая 2020 г.

Принято к публикации 18 мая 2020 г.

Проведены исследования процессов возбуждения при столкновениях электронов низких энергий (1–100 eV) с молекулами глутамина в газовой фазе. Измерены оптические спектры излучения в диапазоне длин волн 250–520 nm. Установлено, что в результате распада молекул глутамина наиболее эффективно образуются молекулярные эмиссии ОН и некоторые другие молекулярные фрагменты, а также регистрируются возбужденные атомы водорода. Найдено, что энергии порогов возбуждения молекулярных эмиссий составляют 10–12 eV, в то время как для атомарных линий водорода — 13–15 eV. Представлены энергетические зависимости возбуждения отдельных эмиссий от порога возбуждения до 50 eV.

**Ключевые слова:** электрон, глутамин, возбуждение, фрагментация.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.16.49852.18287

При столкновениях электронов с многоатомными молекулами (в том числе с биомолекулами) помимо упругого рассеяния в зависимости от энергии бомбардирующих электронов с различной вероятностью происходят процессы диссоциации, возбуждения самой молекулы, а также ее фрагментов, ионизации молекулы и ее фрагментов, причем в результате ионизации образуются как положительные, так и отрицательные ионы. Исследования этих процессов сегодня являются актуальной задачей. Среди методов исследований наиболее развиты методы масс-спектрометрии как положительных, так и отрицательных ионов [1]. Однако эти методы не дают информации о нейтральных фрагментах распада сложных молекул. Получение информации об этих фрагментах сопряжено с большими экспериментальными трудностями, связанными с регистрацией нейтральных частиц. Значительную информацию о диссоциации молекул можно получить, исследуя возбуждение образующихся фрагментов в результате распада молекулы под действием электронного удара. Нами была создана экспериментальная установка для изучения молекул в возбужденных состояниях и проведены эксперименты на молекулах некоторых основ нуклеиновых кислот.

Заметим, что взаимодействие низкоэнергетических (медленных) электронов с молекулами, которые входят в состав ДНК, РНК и их фрагментов, является предметом интенсивных исследований [1–4]. В первую очередь внимание уделяется установлению механизма процессов, приводящих к повреждению структуры этих молекул и вызывающих гибель отдельных клеток и организма в целом. Часто проблема сводится к базовым составляющим ДНК и РНК, поскольку точное понимание процессов, происходящих на молекулярном уровне,

рассматривается как важный шаг к описанию более сложных явлений, происходящих на клеточном уровне.

Процесс возбуждения молекул является одним из наиболее важных элементарных процессов, происходящих в молекулах при их взаимодействии с медленными электронами. Этот процесс сопровождается переходом одного или нескольких электронов исходной молекулы на вышестоящие электронные состояния с последующим излучением, которое может охватывать широкий диапазон длин волн от инфракрасного до видимого и ультрафиолетового [5]. Процессы возбуждения сопровождаются излучением спектральных полос молекул и их фрагментов, поэтому наиболее эффективным методом их исследования является оптический.

Использование моноэнергетических пучков электронов для возбуждения сложных молекул в газовой фазе позволяет получить информацию о положении и структуре энергетических уровней, а также оценить относительную вероятность процесса возбуждения. Исследования флуоресценции и энергетических зависимостей возбуждения электронно-колебательных состояний позволяют судить об эффективности преобразования внутренней энергии в сложных молекулах в оптическое излучение. Несмотря на безоговорочную значимость изучения основных механизмов структурных изменений в молекулах аминокислот под действием низкоэнергетических электронов, данных такого рода мало [6].

Цель настоящей работы состоит в исследовании спектров излучения молекул глутамина в газовой фазе при возбуждении электронами низких энергий, измерении оптических функций возбуждения (ОФВ) отдельных эмиссий излучения и установлении механизмов их возбуждения.

Эксперименты проводились спектроскопическим методом с регистрацией спектров оптического излучения паров исследуемого вещества, возбужденного электронами фиксированной энергии. Нами был использован метод паронаполненной ячейки [7], в которой создавалась необходимая концентрация молекул глутамина в области взаимодействия с электронами. Контейнер с исследуемыми молекулами располагался в непосредственной близости к ячейке и имел независимый подогрев. Температура контейнера поддерживалась равной  $70 \pm 3^\circ\text{C}$ . Температура элементов конструкции электронной пушки и ячейки столкновений поддерживалась на  $20\text{--}30^\circ\text{C}$  выше температуры контейнера. Давление остаточных газов в вакуумной камере в рабочих условиях не превышало  $1.3 \cdot 10^{-4}$  Па.

Пучок электронов диаметром 2 мм, формируемый четырехэлектродной пушкой с оксидным катодом, с силой тока  $\sim 20$  мА в интервале энергий 1–100 эВ проходит паронаполненную ячейку и детектируется цилиндром Фарадея. Нестабильность тока электронов, прошедших камеру столкновений, не превышала 3%. Моноэнергичность электронного пучка (полная ширина на полувысоте) была не хуже  $\sim 0.5$  эВ и определялась с помощью специальной программы управления экспериментом перед каждым измерением. Энергия электронов при измерениях ОФВ задавалась и сканировалась автоматически с шагом 100–400 мэВ.

Излучение из области взаимодействия электронов с молекулами направлялось на входную щель дифракционного монохроматора МДР-2 и детектировалось фотоэлектронным умножителем ФЭУ-106. Необходимая точность измерения полезного сигнала в зависимости от его величины обеспечивалась выбором экспозиции накопления сигнала, которая в каждой точке составляла 10–40 с. Оптические спектры излучения в диапазоне длин волн  $\lambda = 250\text{--}520$  нм записывались с шагом 0.814 нм, при этом ширина щелей монохроматора 1 мм обеспечивала разделение  $\Delta\lambda = 2$  нм. Для исключения влияния фона засветки от катода на величину полезного сигнала электронный пучок модулировался и фон вычитался из общего сигнала.

Важным фактором корректной интерпретации результатов измерений является калибровка энергетической шкалы пучка возбуждающих электронов. В наших опытах она осуществлялась двумя методами: 1) по смещению вольт-амперной характеристики электронного тока пучка на коллектор; 2) по положению известного резко выраженного максимума на ОФВ спектральной линии молекулы азота 337.1 нм ( $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ ). Разность в энергетическом положении этого максимума (14.2 эВ [8]) и измеренной нами кривой составляла контактную разность потенциалов. Таким образом, установленная после калибровки шкала энергий электронов при измерениях ОФВ была не хуже  $\pm 0.1$  эВ.

Остановимся на результатах наших исследований процессов электронного возбуждения молекул глутамина (2-аминопентанамид-5-овая кислота), который является

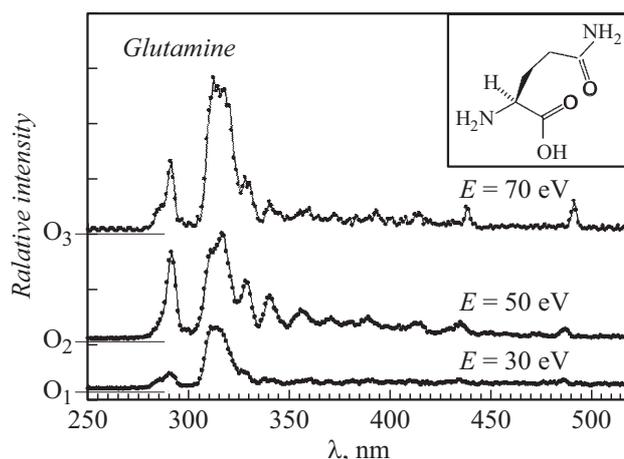
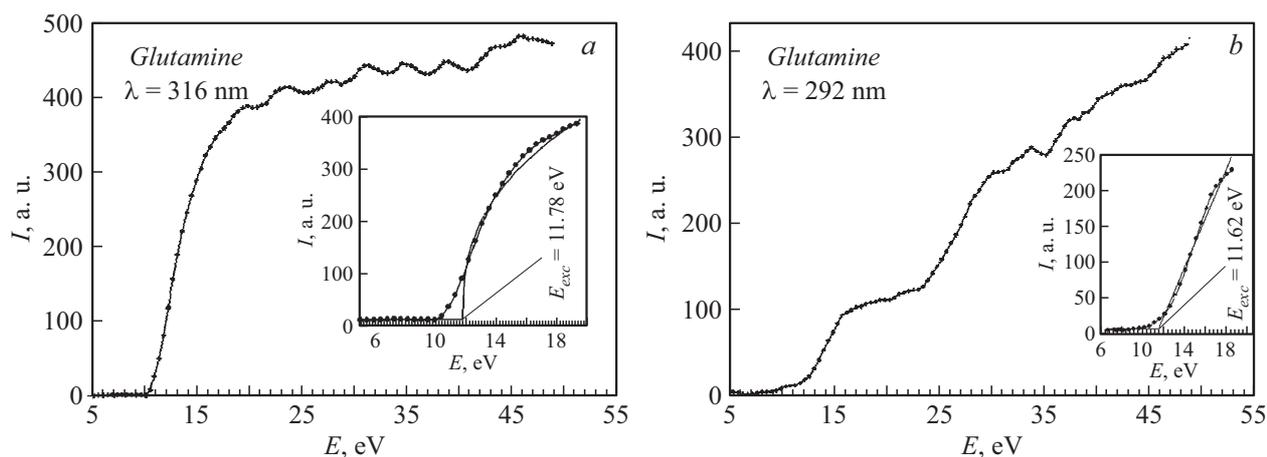


Рис. 1. Спектры излучения молекулы глутамина. На вставке — структурная схема молекулы глутамина.

одним из ярких представителей 20 стандартных аминокислот, входящих в состав белков. Как следует из структурной схемы глутамина (вставка на рис. 1), он содержит аминную ( $-\text{NH}_2$ ) и карбоксильную ( $-\text{COOH}$ ) группы. При этом карбоксильная группа может вращаться, а атом водорода может ориентироваться как в направлении азота, так и в обратном направлении. Кроме того, конформационная изменчивость молекул способствует переориентировке гибкой карбоксильной ( $-\text{COOH}$ ) и аминной ( $-\text{NH}_2$ ) групп, при этом образуются различные внутримолекулярные водородные связи, которые, например, соединяют неразделенную пару атомов азота с водородом гидроксильной группы ( $\text{N} \dots \text{HO}$ ) или же устанавливают связь между атомом водорода аминной группы и атомом кислорода карбонильной ( $\text{NH} \dots \text{O}=\text{C}$ ) либо гидроксильной ( $\text{NH} \dots \text{OH}$ ) групп.

На рис. 1 приведены спектры излучения молекулы глутамина при энергиях бомбардирующих электронов 30, 50 и 70 эВ. Для определения абсолютной интенсивности отдельных полос и линий необходима постановка специального эксперимента. Однако если кривые нормировать на пик, соответствующий максимуму излучения линии 306.4 нм, то, как видно из рис. 1, полученные спектры существенно зависят от энергии бомбардирующих электронов. Так, если при энергии электронов 30 эВ выделяются только одна довольно интенсивная полоса эмиссии при 300–320 нм и незначительная при 280–300 нм, то при энергиях электронов 50 и 70 эВ кроме полосы эмиссии 300–320 нм наблюдается набор из ряда отдельных узких полос и линий в длинноволновой области спектра. С использованием результатов работ [9,10] удалось идентифицировать большую часть наблюдаемых полос и линий эмиссий. Так, линии эмиссии 486, 436, 410 нм можно отождествить с линиями атома водорода серии Бальмера. Широкая полоса 300–320 нм однозначно соответствует распаду резонансного состояния радикала  $\text{OH}^*$  ( $2\Pi_i(X) \leftarrow {}^2\Sigma^+(A)$ ), энергия воз-



**Рис. 2.** Оптические функции возбуждения молекулы глутамина: *a* —  $\lambda = 316$  nm, *b* —  $\lambda = 292$  nm. На вставках приведены пороговые участки ОФВ: точки — эксперимент, сплошная линия — аппроксимация.

Пороги возбуждения и положение особенностей на функциях возбуждения эмиссий молекулы глутамина

Длина волны, nm	Порог возбуждения, eV	Положение особенностей, eV
292	$11.62 \pm 0.2$	29.5, 33.5, 32.5
310	$11.66 \pm 0.25$	17.5, 20, 22.5, 28.5, 32, 36, 41
316	$11.78 \pm 0.25$	19.5, 23, 27, 31, 34, 38.5, 43.5, 45
329	$9.09 \pm 0.2$	10.9, 25, 30.5, 37, 40.5
340	$12.49 \pm 0.25$	17
356	$4.39 \pm 0.2$	10, 16.5, 39, 44.5
435	$4.70 \pm 0.2$	7.5, 14, 18.5, 25.3, 43, 46.5

буждения которого равна 4.06 eV, при этом полоса с длиной волны 306.4 nm принадлежит фрагменту OH\*. Линия эмиссии 278 nm может быть связана с возбуждением и распадом  $^2\Sigma^+(B)$ -состояния радикала OH\* ( $E_{exc} = 8.66$  eV). Остальные линии и полосы эмиссии в области 280–330 nm, скорее всего, также принадлежат фрагментам OH\*.

Таким образом, можно заключить, что при столкновении электронов с молекулами глутамина возможны различные каналы распада, наиболее вероятными из которых являются отрыв одного из атомов водорода или фрагмента OH в возбужденном состоянии с последующим излучением.

Для дальнейшего выяснения механизмов распада исходной молекулы глутамина при столкновении с электронами нами изучены энергетические зависимости (рис. 2) возбуждения отдельных эмиссий (полос, линий) и определены их пороги возбуждения (см. таблицу) с помощью методики, описанной в [4]. Начальные энергии возбуждения эмиссий определялись по пороговым участкам ОФВ, которые представлены на вставках к рис. 2.

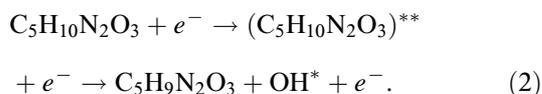
Примечательной особенностью представленных на рис. 2 ОФВ эмиссий гидроксильной группы OH ( $\lambda = 316$  и 292 nm) является различная динамика роста с увеличением энергии возбуждающих электронов, а также

наличие целого ряда особенностей и изломов, положение которых приведено в таблице. Как видно из рисунка, пороги возбуждения этих эмиссий близки между собой ( $\sim 11$  eV), но характер их возбуждения существенно различен. Функция возбуждения  $\lambda = 316$  nm имеет резко выраженный рост интенсивности у порога с последующим выходом на плато при энергии 18–20 eV. Что касается ОФВ  $\lambda = 292$  nm, то она имеет замедленный рост у порога, небольшой пологий максимум при 18 eV и далее почти линейное возрастание интенсивности с увеличением энергии бомбардирующих электронов. Иначе ведут себя функции возбуждения линий водорода ( $\lambda = 486$  и 436 nm): пороги возбуждения этих линий практически совпадают с энергией возбуждения исходных уровней соответствующих линий атома водорода ( $\sim 12$ – $13$  eV), затем с увеличением энергии возбуждающих электронов наблюдается плавный рост интенсивности излучения линий. На основе изложенного выше, с одной стороны, можно предположить, что при столкновениях электронов с молекулами глутамина происходит отрыв одного из атомов водорода по схеме



а с другой — предположить, что при этом в процессе столкновения образуется сверхвозбужденная молекула

глутамин [11] с последующим распадом на возбужденные состояния фрагментов по схеме



В заключение отметим, что прямой отрыв атома водорода и другие механизмы фрагментации могут свидетельствовать о том, что исходная молекула глутамин распадается в момент взаимодействия с электроном. Более детальный анализ обнаруженных нами особенностей на ОФВ требует специального теоретического исследования.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность Е.Э. Контрошу за помощь при выполнении настоящей работы.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] *Sanche L.* // Eur. Phys. J. D. 2005. V. 35. P. 367–390.
- [2] *Якубке Х.Д., Ешкайт Х.* Аминокислоты. Пептиды. Белки. М.: Мир, 1985. 75 с.
- [3] *Завилопуло А.Н., Булгакова А.И.* // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 24. С. 36–40.
- [4] *Zavilopulo A.N., Shpenik O.B., Mylymko A.N., Shpenik V.Yu.* // Int. J. Mass Spectr. 2019. V. 441. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2019.03.008>
- [5] *Chatterley A.S., Johns A.S., Stavros V.G., Verlet J.R.R.* // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. P. 5299–5305.
- [6] *McConkey J.W., Malone C.P., Johnson P.V., Winstead C., McCoy V., Kanik I.* // Phys. Rep. 2008. V. 466. P. 1–103.
- [7] *Эрдевди Н.М., Звенигородский В.В., Шпеник О.Б., Романова Л.Г.* // Оптика и спектроскопия. 2013. Т. 114. № 1. С. 51–56.
- [8] *Скубенич В.В., Запесочный М.П.* // Химия высоких энергий. 1975. Т. 9. № 5. С. 387–394.
- [9] *Soskida M.T.I.* // Uzhhorod University Scientific Herald. Ser. Physics. 2004. N 16. P. 54–58.
- [10] *Вуль А.Я., Кидалов С.В., Миленин В.М., Тимофеев Н.А., Ходорковский М.А.* // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 1. С. 10–16.
- [11] *Wasowicz T.J., Kivimäki A., Coreno M., Zubek M.* // J. Phys. B. 2012. V. 45. P. 205103. <https://doi.org/10.1088/0953-4075/45/20/205103>