

Люминесцентные характеристики низкотемпературной плазмы на основе смеси гелий-глутамин

© А.А. Генерал

Институт электронной физики НАН Украины,
88017 Ужгород, Украина

e-mail: general.andriy@gmail.com

Поступила в редакцию 16.11.2020 г.

В окончательной редакции 22.12.2020 г.

Принята к публикации 25.12.2020 г.

Впервые экспериментально исследованы спектры люминесценции низкотемпературной плазмы импульсно-периодического разряда в смеси He-Glu при низких давлениях, не превышающих нескольких десятков Торр. Установлено, что в спектральной области 200–850 nm наблюдаются интенсивные полосы УФ излучения полученных фрагментов молекул глутамин, а именно молекул азота $N_2^*(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$, а также излучения монооксидов углерода $CO^*(B^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi)$ в видимой и инфракрасной областях. Наибольший выход люминесценции молекул фрагментов глутамин достигается при температуре стенок газоразрядной трубки, не превышающей 140°C.

Ключевые слова: молекулы глутамин, аминокислота, монооксид углерода, азот, низкотемпературная плазма, импульсно-периодический разряд, люминесценция.

DOI: 10.21883/OS.2021.04.50773.279-20

1. Введение

Люминесценция источников низкотемпературной плазмы на галогенидах инертных газов [1] и парах воды [2], которые работают при давлениях от низкого [3–5] до атмосферного [6], является объектом многих научных исследований [1–6]. Также актуальным остается исследование процессов возбуждения при столкновениях электронов низких энергий до 100 eV с биомолекулами в газовой фазе, например, с молекулами глутамин [7].

Изучая спектры фотолюминесценции органических молекул, можно понять ряд фотофизических процессов, происходящих в биологических системах. Например, в работе [8] исследованы спектры лазерно возбужденной фотолюминесценции порошка и водного раствора биомолекулы треонина. Авторами были определены спектральные диапазоны фотолюминесценции данной биомолекулы и максимумы интенсивности полученного излучения.

Авторы работы [9] экспериментально исследовали спектры люминесценции порошка глицина в низкотемпературной плазме импульсно-периодического продольного разряда в рабочих смесях аргон-глицин и гелий-глицин. Было установлено, что в газовом разряде происходит фрагментация глицина на карбоксильную ($-COOH$) и амино ($-NH_2$) группы. Также были идентифицированы основные фрагменты молекулы глицина, которые излучают в спектральной области 200–1000 nm.

Актуальной остается также разработка способов накачки для получения максимальных выходных характеристик излучения низкотемпературной плазмы, которое может быть полезным для некоторых практических

применений, например в медицине. Как правило, применяются барьерный, тлеющий и продольный импульсно-периодический разряды, которые отличаются не только конструкцией самого излучателя, но также и рабочим давлением и некоторыми другими параметрами. Одними из наиболее перспективных для практического применения являются источники излучения низкотемпературной плазмы, в которых для возбуждения рабочей смеси используется импульсно-периодический разряд [3–5,10]. Импульсно-периодический разряд требует сравнительно простую конструкцию как разрядного устройства, так и самого источника питания газового разряда низкого давления, что делает подобные излучатели более дешевыми, а значит и более конкурентноспособными.

Важный интерес для научных исследований представляют аминокислоты, входящие в структуру живых организмов. Одной из 20 стандартных аминокислот, входящих в состав белка, является глутамин ($C_5H_{10}N_2O_3$). Также в русскоязычной научной литературе для названия молекулы используется термин „глутамин“. Исследование процессов, происходящих в биомолекулах, в частности в глутамине, на сегодня является актуальной задачей. Поэтому нами для экспериментальных исследований тоже была выбрана именно эта молекула. Структурную формулу глутамин можно представить следующим образом:

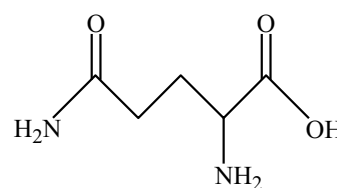


Схема.

Авторами работы [7] были измерены оптические спектры излучения в диапазоне длин волн 250–520 nm. Установлено, что в результате распада молекул глутамин наиболее эффективно образуются молекулярные эмиссии радикалов OH и некоторых других молекулярных фрагментов и регистрируются возбужденные атомы водорода. Найдено, что энергии порогов возбуждения молекулярных эмиссий фрагментов молекул глутамин составляют 10–12 eV, в то время как для атомарных линий водорода не превышают 15 eV.

Данная работа посвящена изучению спектральных характеристик газового разряда в смесях паров глутамин с гелием (He-Glu) в спектральной области 200–850 nm. Подобного рода экспериментальные исследования представленной рабочей смеси были проведены нами впервые.

2. Методика проведения экспериментов

Для исследований рабочей смеси гелий-глутамин использован порошок глутамин производства фирмы Sigma Aldrich чистотой 99%. Основные узлы экспериментальной установки, использованной для получения экспериментальных данных, описаны в работах [11–14]. Источник для получения излучения низкотемпературной плазмы был создан на основе газоразрядной трубки (ГРТ) из плавленого кварца внутренним диаметром 12 mm и расстоянием между электродами 25 cm. Порошок глутамин белого цвета находился в самом газоразрядном устройстве, например, как показано в нашей работе [11]. В противоположных торцах ГРТ находятся герметично вклеенные коаксиальные медные электроды. Необходимое давление пара рабочей смеси в разрядной трубке обеспечивается нагреванием He-Glu исключительно за счет саморазогрева низкотемпературной плазмы.

Вывод излучения для анализа осуществлялся через торцевые кварцевые окна, которые пропускали 85% излучения азотного лазера на длине волны 337 nm. Исследование спектров люминесценции импульсно-периодического разряда проводилось с помощью дифракционного монохроматора MS 7504i, построенного по горизонтальной оптической схеме Черни-Гернера с компенсацией астигматизма. Эта оптическая схема позволяет избежать повторного отражения излучения от дифракционных решеток. Регистрация черновых вариантов спектров излучения низкотемпературной плазмы паров смеси гелий-глутамин осуществлялась с использованием фоторегистрирующего детектора CCD-камеры HS 101H или фотоэлектронного умножителя R928 фирмы Hamamatsu с дифракционной решёткой 150 lines/mm и выводом на персональный компьютер. Также нами в экспериментах использовались дифракционные решётки 2400, 1800 и 1200 lines/mm. Калибровка проводилась с использованием дейтериевой лампы ДДС-30 в УФ

области спектра и вольфрамовой лампы накаливания СИ8-200У — в видимой области излучения.

Для возбуждения импульсно-периодического разряда в источнике излучения был использован генератор с тиратроном ТГИ2-500/20 (или ТГИ1-2000/35) в качестве коммутатора. Данный генератор позволял использовать частоту следования импульсов до 10 kHz (длительность импульсов накачки в данных экспериментах не превышала нескольких μ s, как правило, до 2 μ s) при зарядных напряжениях, не превышающих 10 kV, средний ток разряда не превышал 0.5 A, а максимальная мощность, вкладываемая в газоразрядную плазму, 2.5 kW. Режим резонансной перезарядки позволяет увеличить напряжение на накопительном конденсаторе до двух раз в сравнении с напряжением на выпрямителе. Откачка газоразрядного устройства осуществлялась форвакуумным насосом ЗНВП-1Д. Напуск инертного газа гелия осуществлялся из дополнительного объёма. В результате саморазогрева температура ГРТ могла изменяться от комнатной до нескольких сотен градусов Цельсия. Контроль температуры рабочей смеси He-Glu осуществлялся с помощью градуированной платино-платинородиевой термопары, которая была плотно закреплена на внешней стороне разрядной трубки.

Более детально методика экспериментов и конструкция разрядного устройства описаны в работах [12–14].

3. Люминесцентные характеристики низкотемпературной плазмы

Спектр люминесценции низкотемпературной плазмы на основе смеси гелия с парами глутамин представлен на рис. 1. Условия, при которых были получены представленные экспериментальные данные, были близки к оптимальным. При данных условиях эксперимента излучение низкотемпературной газоразрядной плазмы определяют исключительно возбужденные молекулы азота (N_2^*), излучение принадлежит второй положительной системе (фиолетовое оттенение, достаточно узкие полосы с несколькими кантами), а именно электронному переходу $C^3P_u \rightarrow B^3P_g$ (длины волн основных максимумов приведены на самом рисунке). Как видно из рисунка, излучение молекулы гидроксила OH* (спектральный переход $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$, с главным максимумом при 309 nm, см. таблицу) практически незаметно на фоне люминесценции возбужденной молекулы азота N_2^* . Спонтанное излучение возбужденных радикалов гидроксила OH($A^2\Sigma^+$) обусловлено их возникновением в результате реакций диссоциации карбоксильной ($-COOH$) группы молекулы глутамин. Стоит отметить, что энергия возбуждения электронного состояния OH($A^2\Sigma^+$) из состояния OH($X^2\Pi$) составляет 4 eV. Радикал OH, возникающий в результате диссоциации групп ($-COOH$), может соединяться с другими компонентами низкотемпературной плазмы. Поэтому на поверхности разрядного устройства могут создаваться

кластерные соединения типа $(\text{OH})_m$, которые достаточно устойчивы в условиях газовых разрядов низкого давления и почти не разлагаются на отдельные радикалы OH . Возникновение подобных кластерных соединений ведет к уменьшению эффективности спонтанного излучения газоразрядной плазмы в исследуемой области спектра, на эти процессы уходит часть энергии в первую очередь от метастабильных атомов гелия.

Типичные спектры люминесценции импульсно-периодического разряда в смеси гелий-глутамин в диапазоне длин волн от 200 до 850 nm приведены на рис. 2 (спектр с учетом спектральной чувствительности системы регистрации). Условия получения представленных экспериментальных данных были одинаковыми и близкими к оптимальным. В УФ диапазоне спектра сосредоточено всего несколько десятков процентов общей мощности излучения газоразрядной низкотемпературной плазмы на основе паров глутамин. В самом начале (на протяжении нескольких десятков секунд) после включения электрического разряда при низких температурах ГРТ излучают преимущественно атомы гелия (переходы $3s-2p$, $3d-2p$ и $4d-2p$, которые вместе с излучением молекул азота придают розовый оттенок газовому разряду). Лишь при саморазогреве разрядной трубки (примерно от 50°C) начинает появляться достаточно интенсивное излучение молекул азота в УФ области спектра при давлениях гелия, не превышающих 40 Torr (рис. 3, *a*). По мере прогрева рабочей смеси в эмиссионных спектрах полностью исчезают спектральные линии атомов гелия, быстро падает интенсивность излучения молекул азота. В то же время растет интенсивность полос молекул монооксида углерода, а именно перехода $B^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$ (система Ангстрема, одинарные канты с фиолетовым оттенением) с основными максимумами в видимой области при 451, 483, 520, 561 nm (таблица). Как вид-

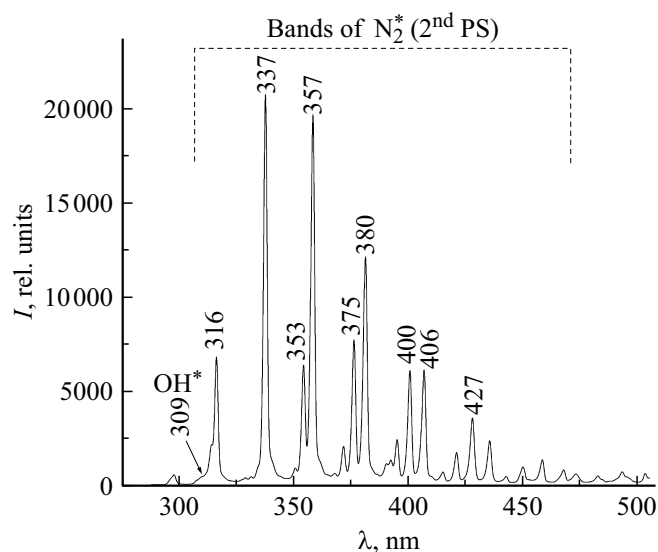


Рис. 1. Интегрированный во времени эмиссионный спектр излучения фрагментов смеси гелия с парами глутамин (при температуре ГРТ $\sim 80^\circ\text{C}$) в области 250–500 nm.

Основные эмиссии, наблюдаемые в импульсном разряде смеси гелий-глутамин

Длина волны, nm	Молекула	Электронно-колебательный переход
309	OH	$a^2\sigma^+(v=0) \rightarrow X^2\Pi(v=0)$
315.9	N_2	$C^3\Pi_u(v=1) \rightarrow B^3\Pi_g(v=0)$
337.1	N_2	$C^3\Pi_u(v=0) \rightarrow B^3\Pi_g(v=0)$
357.7	N_2	$C^3\Pi_u(v=0) \rightarrow B^3\Pi_g(v=1)$
380.4	N_2	$C^3\Pi_u(v=0) \rightarrow B^3\Pi_g(v=2)$
405.8	N_2	$C^3\Pi_u(v=0) \rightarrow B^3\Pi_g(v=3)$
388.3	CN	$^3\Sigma(v=0) \rightarrow ^2\Sigma(v=0)$
451	CO	$B^1\Sigma(v=0) \rightarrow A^1\Pi(v=0)$
483	CO	$B^1\Sigma(v=0) \rightarrow A^1\Pi(v=1)$
607.9	CO	$B^1\Sigma(v=0) \rightarrow A^1\Pi(v=3)$
629.9	CO	$B^1\Sigma(v=1) \rightarrow A^1\Pi(v=6)$
668.6	CO	$a'^3\Sigma(v=4) \rightarrow a^3\Pi(v=0)$
755.2	CO	$a'^3\Sigma(v=4) \rightarrow a^1\Pi(v=1)$

но из рис. 3, *b*, при давлениях до 40 Torr излучение молекул CO тоже будет максимальным. Растет также интенсивность спектрального перехода $a'^3\Sigma \rightarrow a^3\Pi$ [15] (полосы Асунди, с характерной сложной структурой с красным оттенением и несколькими кантами) с главными максимумами при 608, 626, 632, 660, 675, 716, 762 и 775 nm, при этом цвет наблюдаемого излучения разряда становится беловатым.

Наибольший вклад в общую мощность УФ излучения разряда вносят молекулы азота. Их излучение так же, как и на рис. 1, принадлежит второй положительной системе, а именно электронному переходу $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ с основными максимумами при 316, 357, 375 и 380 nm (таблица). Таким образом, анализ структуры спектра излучения низкотемпературной плазмы импульсно-периодического разряда показывает, что в условиях эксперимента в излучении продуктов распада молекул глутамин доминируют возбужденные молекулы азота и монооксида углерода. Возможно, также присутствует одна полоса фиолетовой системы молекулы циана CN^* , а именно спектральный переход $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$ (энергии возбуждения состояния $B^2\Sigma^+$ молекулы циана $\sim 3\text{eV}$) с одним главным максимумом при 388.3 nm (возможно, что эта полоса молекулы циана перекрывается с люминесценцией молекулы монооксида углерода с главным максимумом при $\sim 389\text{nm}$, спектральный переход $C^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$ [16], система Герцберга, тоже с фиолетовым оттенением). Две другие интенсивные серии фиолетовой системы возбужденной молекулы циана менее отчетливы, возможно, они подавлены излучением возбужденных молекул азота N_2^* и сливаются с переходом $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$.

Пороговое значение температуры стенки ГРТ, при котором эмиссия перехода $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ возбужденных молекул азота (энергия возбуждения состояния молекулярного азота $C^3\Pi_u \sim 11\text{eV}$) в УФ области спектра была почти максимальной, составляло около 80°C .

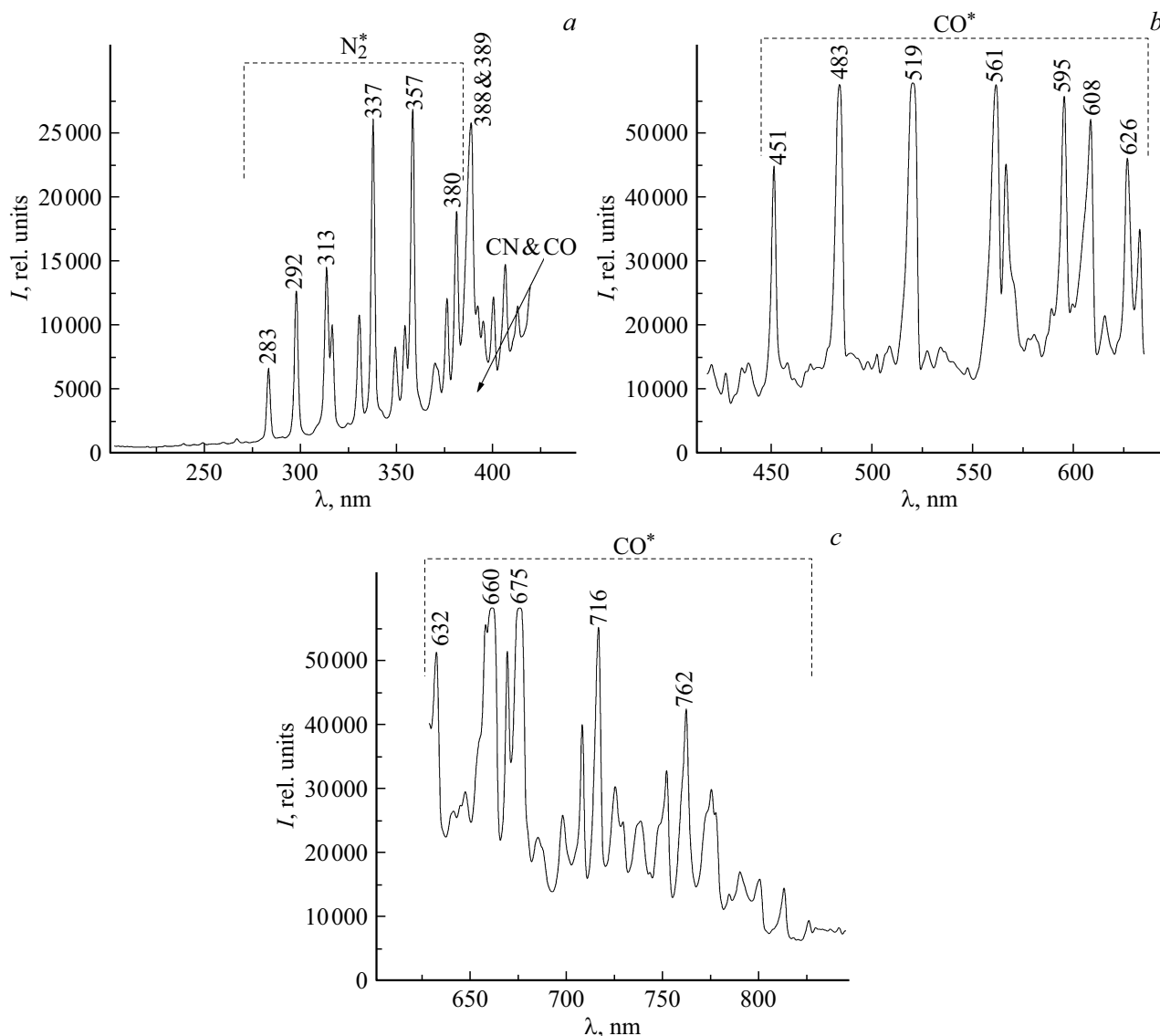


Рис. 2. Спектры люминесценции низкотемпературной плазмы в смеси He-Glu.

При дальнейшем увеличении температуры наблюдался резкий рост интенсивности полос молекул монооксида углерода. Отклонение температуры на несколько десятков $^{\circ}C$ от оптимального значения в сторону больших или меньших значений приводит к значительному снижению интенсивности излучения, что свидетельствует о понижении температуры электронов низкотемпературной плазмы. Это, в свою очередь, приводит к снижению эффективности образования возбужденных атомов гелия He^* (метастабильные состояния $1s2s\ ^3S_1$ и $1s2s\ ^1S_0$, для формирования которых нужны энергии $\sim 20\ eV$), которые являются необходимыми реагентами для получения излучающих молекул азота N_2 и монооксида углерода CO , возбужденные состояния которых приведены выше.

Функциональная зависимость интенсивности ультрафиолетового излучения молекул азота от частоты воз-

буждения импульсно-периодического разряда приведена на рис. 4. Видно, что при увеличении напряжения на выпрямителе блока возбуждения разряда до значений $\sim 3\ kV$ идет резкое увеличение эффективности образования рабочих молекул, фрагментов молекулы глутамин. Очевидно, что усиление электрического поля приводит к большему энергозатрату в низкотемпературную плазму и увеличивает температуру электронов импульсно-периодического разряда. Поэтому значительный рост интенсивности излучения обусловлен увеличением эффективности возбуждения метастабильных уровней атомов гелия, которые передают энергию молекулам глутамин и их фрагментам, появляющимся в результате диссоциации карбоксильной и аминогрупп. На рисунке видно, что оптимальными для наших экспериментов являются частоты $\sim 7\ kHz$, поскольку интенсивность

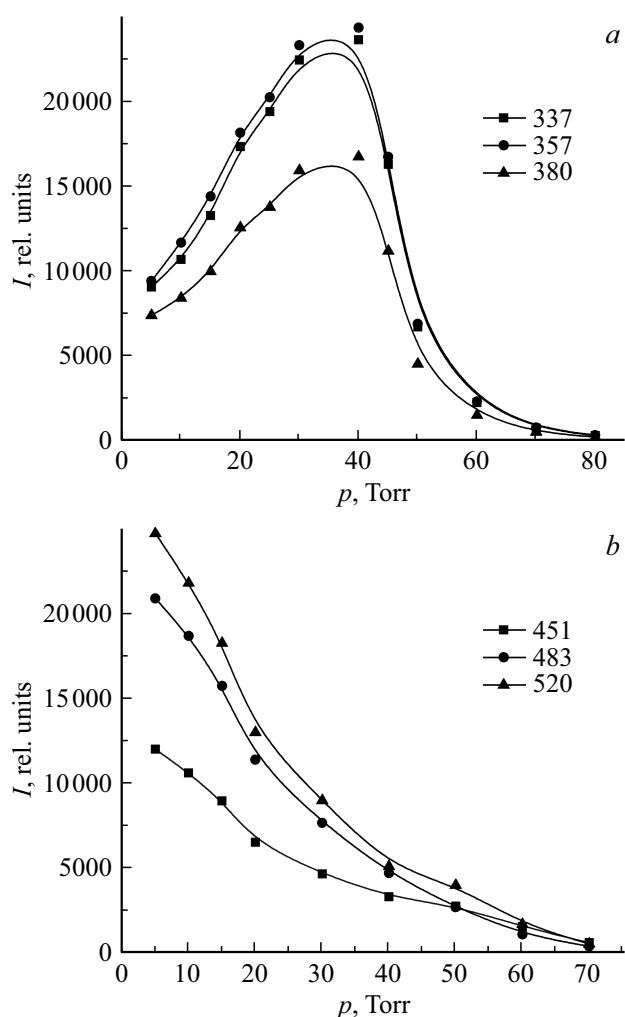


Рис. 3. Зависимость интенсивности излучения отдельных переходов молекул азота (а) и монооксида углерода (b) от давления гелия.

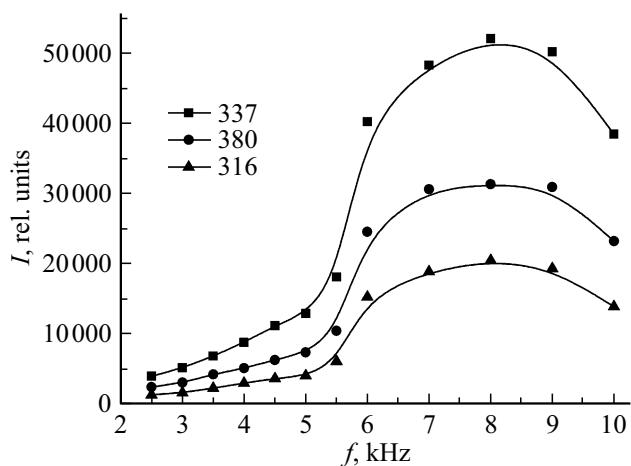


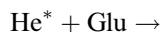
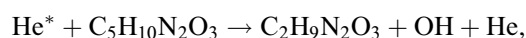
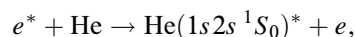
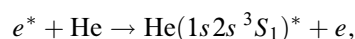
Рис. 4. Зависимость интенсивности излучения перехода $C^3P_u \rightarrow B^3P_g$ (с главными максимумами на 316, 337 и 380 nm) молекул азота от частоты на выпрямителе.

получаемого излучения молекул фрагментов глутамина будет максимальной.

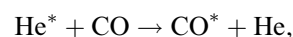
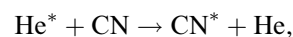
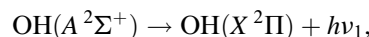
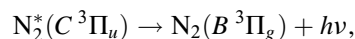
Спектры люминесценции и другие характеристики плазмы регистрировались при близких к оптимальным значениям параметров (установлены нами в результате экспериментов) продольного импульсно-периодического разряда: напряжение на выпрямителе было равным ~ 3 kV, частота следования импульсов возбуждения электрического разряда составляла ~ 7 kHz, давление паров рабочей смеси гелий-глутамин в разрядной трубке поддерживалось на уровне нескольких десятков Torr, температура внешней стенки ГРТ не превышала 140° C.

Как известно, максимальная длина связи соответствует наименьшей энергии данной связи, что приводит к ее разрыву и образованию фрагментов молекулы. Поскольку наименьшую энергию имеют связи C-C, N-C, C-O, то происходит разрыв данных связей, что приводит к фрагментации молекулы глутамина и диссоциации карбоксильной ($-\text{COOH}$) и аминогруппы ($-\text{NH}_2$) в результате чего и появляются молекулы N_2 , CO , CN в возбужденном состоянии.

Таким образом, в полученной нами низкотемпературной плазме образование излучающих молекул происходит за счет фрагментации молекул глутамина и последующей диссоциации карбоксильной ($-\text{COOH}$) и амино ($-\text{NH}_2$) групп на молекулы монооксида углерода, азота, гидроксила и циана, которые в свою очередь эффективно возбуждаются при взаимодействии с метастабильными атомами гелия. Основные реакции, которые приводят к люминесценции, наблюдаемой в экспериментах, можно представить следующим образом:



(продукты фрагментации $\text{Glu} = \text{N}_2, \text{CN}, \text{CO}, \text{OH}$) + He,



Отдельно стоит отметить сравнительно высокую эффективность передачи энергии от возбужденных атомов

гелия молекулам монооксида углерода, интенсивность излучения которых значительно выше (при условиях нашего эксперимента примерно в 2 раза), чем молекул азота, хотя и излучают они в разных областях спектра.

Выводы

Впервые экспериментально исследованы и проанализированы спектры люминесценции смеси He-C₅H₁₀N₂O₃ в низкотемпературной плазме продольного импульсно-периодического разряда в спектральном диапазоне 200–850 nm.

Установлено, что использование в качестве доноров молекул глутамин позволяет получить интенсивные полосы УФ излучения фрагментов глутамин, а именно молекул азота N₂(C³Π_u → B³Π_g) и монооксидов углерода CO*(B¹Σ → A¹Π) в видимой и ближней инфракрасной областях, возникающих в результате диссоциации амино- (-NH₂) и карбоксильной (-COOH) групп. Представлены основные реакции, приводящие к излучению этих молекул в данном спектральном интервале.

Наибольший выход полученной спонтанной люминесценции молекул фрагментов глутамин достигается при оптимальных условиях экспериментов и температуре стенок ГРТ, не превышающей 140°C.

Благодарности

Выражаю благодарность инженеру К.П. Поповичу за помощь в получении экспериментальных данных.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Heneral A.A., Avtaeva S.V.* // Opt. Spectrosc. 2017. V. 123. P. 531. <https://doi.org/10.1134/S0030400X17100071>
- [2] *General A.A., Kel'man V.A., Zhmenyak Yu.V., Shpenik Yu.O., Klenovskii M.S.* // Opt. Spectrosc. 2013. V. 114. N 1. P. 25. <https://doi.org/10.1134/S0030400X13010104>
- [3] *Ivanov A.* // Opt. Spectrosc. 2019. V. 126. P. 167. <https://doi.org/10.1134/S0030400X1903007X>
- [4] *Ivanov V.A., Skoblo Yu.E.* // Opt. Spectrosc. 2019. V. 127. P. 820. <https://doi.org/10.1134/S0030400X19110110>
- [5] *Ivanov V.A., Petrovskaya A.S., Skoblo Yu.E.* // Opt. Spectrosc. 2017. V. 123. P. 692. <https://doi.org/10.1134/S0030400X17110091>
- [6] *Heneral A.A.* // Opt. Spectrosc. 2019. V. 127. N 5. P. 778. <https://doi.org/10.1134/S0030400X19110092>
- [7] *Erdevdi N.M., Bulhakova A.I., Shpenik O.B., Zavi-lopulo A.N.* // Techn. Phys. Lett. 2020. V. 46. P. 815. <https://doi.org/10.1134/S1063785020080209>
- [8] *Migovich M.I., Kel'man V.A.* // Opt. Spectrosc. 2016. V. 121. P. 62. <https://doi.org/10.1134/S0030400X16070134>
- [9] *General A.A., Migovich M.I., Kelman V.A., Zhmenyak Yu.V., Zvenigorodsky V.V.* // J. Appl. Spectrosc. 2016. V. 82. P. 970. <https://doi.org/10.1007/s10812-016-0213-5>
- [10] *Heneral A.A., Zhmenyak Y.V.* // J. Appl. Spectrosc. 2018. V. 85. P. 79. <https://doi.org/10.1007/s10812-018-0615-7>
- [11] *Avtaeva S.V., Heneral A.A.* // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2020. V. 40. P. 839. <https://doi.org/10.1007/s11090-020-10067-1>
- [12] *Heneral A.A., Avtaeva S.V.* // J. Phys. D. 2017. V. 50. P. 495202. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa93bb>
- [13] *Avtaeva S.V., General A.A., Kelman V.A.* // J. Phys. D. 2010. V. 43. P. 315201. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/31/315201>
- [14] *Heneral A.A., Avtaeva S.V.* // J. Phys. D. 2020. V. 53. P. 195201. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab7354>
- [15] *Asundi R.K.* // Proc. Roy. Soc. 1929. V. 124. P. 277.
- [16] *Duffendack O.S., Fox G.W.* // Astrophys. J. 1927. V. 65. P. 214.