

02.2;09.1

## Возбуждение молекул валина электронным ударом в газовой фазе

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

Институт электронной физики НАН Украины, Ужгород, Украина

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

Поступило в Редакцию 6 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 6 апреля 2021 г.

Принято к публикации 20 апреля 2021 г.

Описаны методика измерений и результаты, полученные методом оптической спектроскопии при возбуждении молекул валина в газовой фазе медленными электронами. Приведены оптические спектры излучения исследуемых молекул в области 260–440 nm при возбуждении электронами в интервале энергий 10–70 eV. Для наиболее интенсивных спектральных линий (полос) излучения измерены оптические функции возбуждения электронным ударом в диапазоне энергий 3–90 eV.

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

DOI: 10.21883/PJTF.2021.14.51184.18810

Ионизирующее излучение, взаимодействуя с живым организмом, может вызывать различные изменения в геноме вследствие воздействия на генетические макромолекулы ДНК и РНК. Это излучение, проникая в организм, генерирует потоки низкоэнергетических вторичных электронов, энергия которых может составлять от 0.1 до десятков eV [1]. Вторичные электроны инициируют процессы возбуждения [2,3] и ионизации [4], которые приводят к деструктивным изменениям в ДНК и РНК [5]. Оценка последствий физических процессов возбуждения и ионизации, вызванных в биоструктурах электронным ударом, требует получения информации о наиболее вероятных каналах фрагментации биомолекул.

Возбуждение молекул медленными электронами сопровождается переходом одного или нескольких электронов исходной молекулы на вышестоящие электронные состояния. Последующее девозбуждение приводит к появлению в спектрах излучения как молекулярных полос самой молекулы, так и ее фрагментов, а также спектральных линий отдельных атомов (например, водорода), охватывающих широкий диапазон длин волн от инфракрасного до видимого и ультрафиолетового [6].

Естественно, что наиболее эффективным методом в таких исследованиях является оптический, а применение моноэнергетических пучков электронов при возбуждении сложных молекул в газовой фазе позволяет получить информацию о положении и структуре энергетических уровней, а также оценить относительную вероятность их возбуждения. Отметим, что исследование молекул в газовой фазе позволяет исключить сольватационные эффекты, которые могут влиять на конформационную стабильность молекул и перераспределение колебательных возбуждений в реальных биологических системах.

По сложившимся представлениям [7] именно с медленными электронами связывают основную часть деструктивных изменений на молекулярном уровне биоструктур, причем главной мишенью являются генетические макромолекулы [8]. Актуальность исследования этих процессов различными методами в особенности для случая биомолекул приобрела в последнее время особое значение в связи с пандемией COVID-19 [9,10].

В настоящей работе исследованы спектры излучения молекул валина в газовой фазе при возбуждении электронами в интервале энергий 10–70 eV, а также оптические функции возбуждения (ОФВ) отдельных полос (линий) излучения в интервале энергий 5–90 eV и проведена идентификация механизмов их возбуждения.

Валин относится к группе простых алифатических неполярных  $\alpha$ -аминокислот, которые имеют наибольшую алкильную боковую цепь  $C_\alpha$  и существуют в виде различных конформеров. Известны два вида изомерии аминокислот: структурная, которая связана с особенностями строения углеродного скелета и взаимным расположением функциональных групп, и оптическая изомерия (пространственная). Поскольку  $\alpha$ -аминокислоты содержат асимметрический атом углерода ( $C_\alpha$ -атом), они могут существовать в виде оптических изомеров (зеркальных антиподов), которые играют важную роль в процессах биосинтеза белка.

На рис. 1 представлены структурные схемы молекулы валина  $C_5H_{11}NO_2$ . Следует заметить, что алифатические аминокислоты можно рассматривать как модельные системы в процессах взаимодействия ионизирующего излучения с более крупными биомолекулярными комплексами (белки, пептиды). Под воздействием первичного интенсивного ионизирующего излучения возникают вторичные частицы, такие как радикалы или электроны с энергией ниже 20 eV, играющие важную

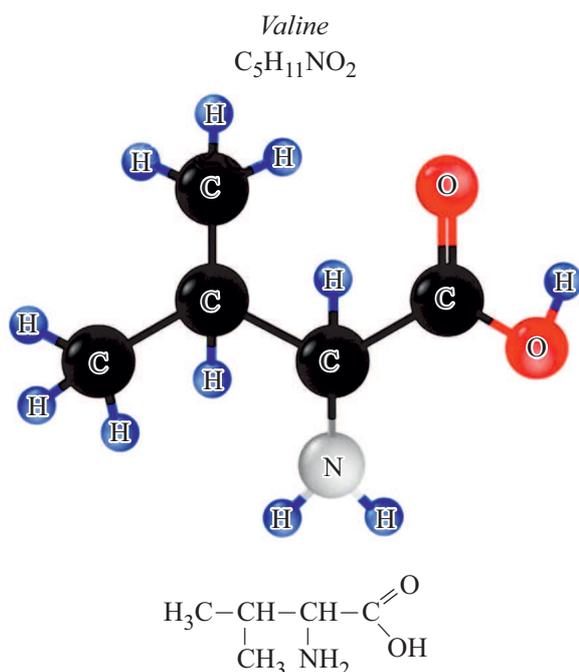


Рис. 1. Структурные формулы молекулы валина.

роль в генерации дефектов в биологической системе. Величины энергии вторичных электронов достаточно, чтобы вызвать непосредственно в среде процессы возбуждения, диссоциации, прилипания и/или электронную ионизацию, что инициирует дополнительные повреждения структуры.

Как следует из рис. 1, отличительной особенностью молекулы валина является наличие атома углерода, который связан с четырьмя заместителями: один из них — атом водорода, второй — карбоксильная группа  $-COOH$ , третий — аминогруппа  $-NH_2$ , способная присоединять ион водорода, четвертый — алкильная боковая цепь  $C_\alpha$ -атомов, состав которой определяет основные свойства данной аминокислоты. Энантимеры валина имеют одинаковые энергетические характеристики (потенциалы возбуждения, ионизации, теплоты образования, энергии активации) и отличаются только векторными характеристиками [7].

Карбоксильная группа может вращаться, а атом водорода — ориентироваться как в направлении азота, так и в обратном направлении. Кроме того, конформационная изменчивость молекул способствует переориентировке гибкой карбоксильной ( $-COOH$ ) и аминной ( $-NH_2$ ) групп (рис. 1) с образованием различных внутримолекулярных водородных связей, которые, например, соединяют неразделенную пару атомов азота с водородом гидроксильной группы или же устанавливают связь между атомом водорода аминной группы и атомом кислорода карбонильной ( $NH \dots O=C$ ) и гидроксильной ( $NH \dots OH$ ) групп.

Эксперимент, подробно описанный в [11], проводился с применением паронаполненной ячейки, в которой с использованием ампулы с независимым нагревом создавалась концентрация молекул валина в области взаимодействия с электронами порядка  $6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . Пучок электронов диаметром 2 мм с силой тока 10–100  $\mu\text{A}$  в интервале энергий 0–90 eV детектировался цилиндром Фарадея. Моноэнергетичность электронного пучка (полная ширина на полувысоте) была не хуже  $\Delta E_{1/2} = 0.5 \text{ eV}$  и определялась автоматически перед каждым измерением. Энергия электронов при измерениях оптических функций возбуждения в заданном интервале энергий сканировалась автоматизированной системой измерений с шагом 100–400 meV.

Излучение из ячейки столкновений через кварцевое окно в боковой стенке вакуумной камеры с помощью линзы фокусировалось на входную щель монохроматора МДР-2 и детектировалось фотоэлектронным умножителем (ФЭУ). Система автоматического контроля параметров и регистрации полезного сигнала позволяла работать в режиме счета фотонов и направлять электронные импульсы с ФЭУ для обработки и записи на персональный компьютер. Оптические спектры излучения в диапазоне длин волн  $\lambda = 260\text{--}440 \text{ nm}$  измерялись с шагом 0.547 nm, время экспозиции накопления сигнала выбиралось в интервале 1–5 s в каждой точке, а входная щель монохроматора шириной 1 mm обеспечивала спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 2 \text{ nm}$ .

Для корректной интерпретации результатов измерений калибровка энергетической шкалы пучка возбуждающих электронов осуществлялась двумя независимыми методами: по смещению вольт-амперной характеристики электронного тока на коллектор и по порогу возбуждения резонансной линии Hg с  $\lambda = 253.7 \text{ nm}$  (величина энергии  $E_{thr} = 4.885 \text{ eV}$ ) и по положению резкого максимума  $E = 14.224 \text{ eV}$  на ОФВ спектральной полосы  $N_2$  с  $\lambda = 337.1 \text{ nm}$  ( $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ ). Калибровка шкалы барабана спектрального прибора проводилась по спектральным линиям атома ртути с  $\lambda = 253.7, 334.1$  и  $365.0 \text{ nm}$ . Таким образом, установленная нами неопределенность шкалы энергий электронов при измерении ОФВ была не хуже  $\pm 0.1 \text{ eV}$ , а шкалы спектрального прибора — не хуже  $\pm 0.25 \text{ nm}$ .

Процедура измерений включала в себя два этапа: на первом записывались спектры излучения молекул валина при фиксированных энергиях электронов 30, 50 и 70 eV в диапазоне длин волн 260–440 nm (рис. 2), а на втором измерялись ОФВ наиболее интенсивных эмиссий как молекулярных полос излучения, так и атомарных линий (рис. 3).

При энергии возбуждающих электронов  $E_{exc} = 30 \text{ eV}$  в оптическом спектре присутствуют две яркие полосы излучения вблизи 280 и 307 nm и несколько слабых эмиссий, которые расположены в более длинноволновой

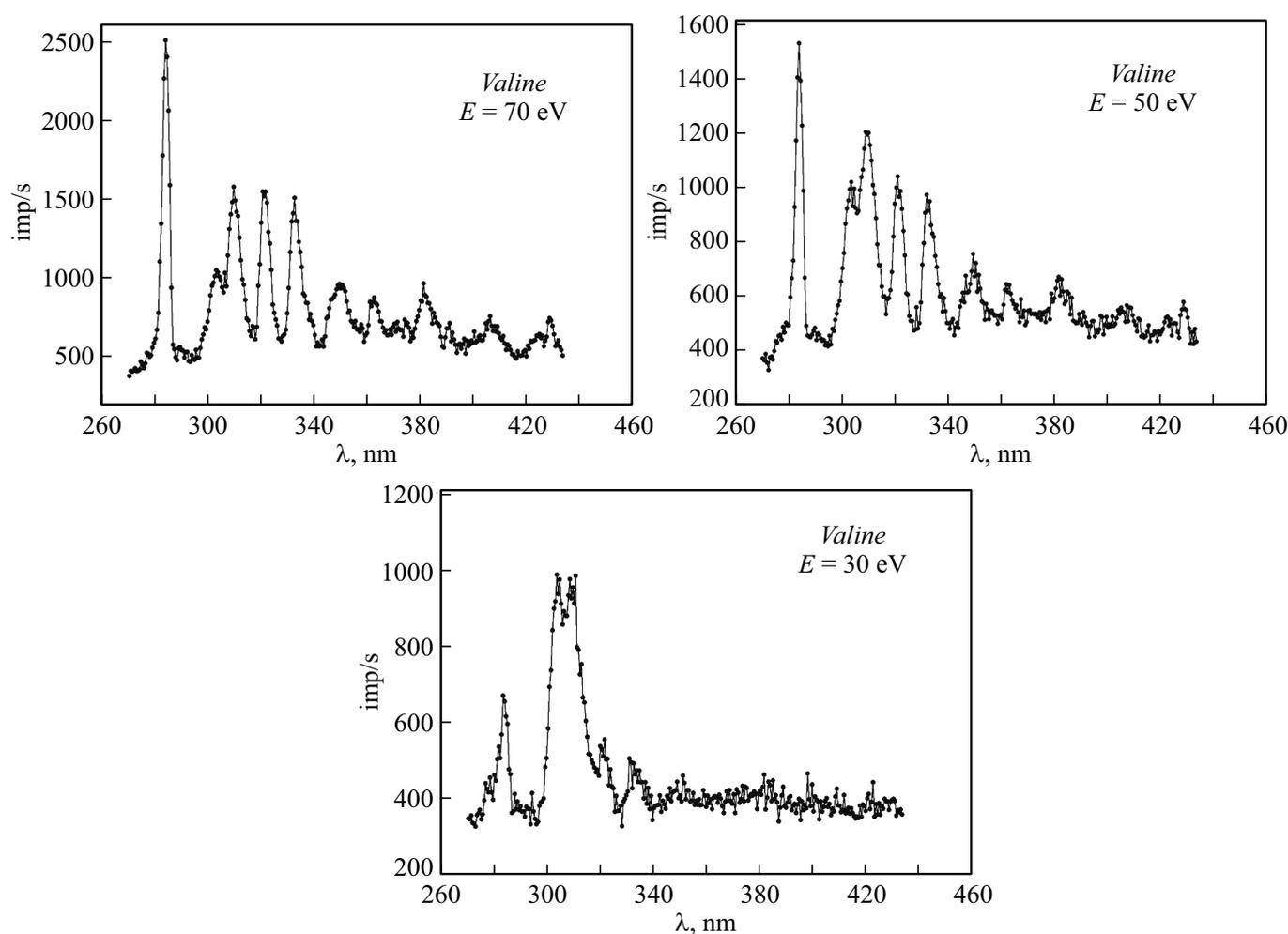


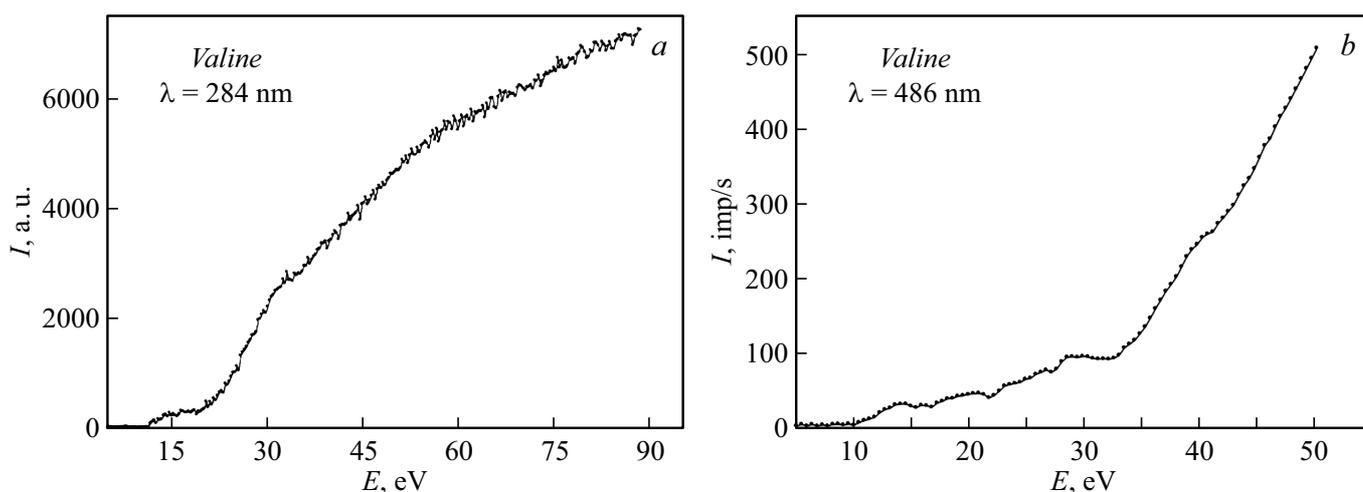
Рис. 2. Спектры излучения при энергиях возбуждающих электронов 30, 50 и 70 eV.

области спектра. Далее с ростом энергии электронов наблюдается общее увеличение эмиссии фотонов, а наиболее резко возрастает интенсивность излучения коротковолновой полосы вблизи 280 nm, она становится доминирующей в спектре. В длинноволновой области спектра более „выразительными“ становятся полосы излучения при 321, 332, 350, 362.5, 381, 406.5 и 429 nm (рис. 2).

Сложная структура молекулы валина (рис. 1) и имеющиеся в литературе данные [12] позволяют однозначно идентифицировать лишь часть из наблюдаемых в спектре молекулярных полос. В спектре при  $E_{exc} = 30$  eV основной вклад в излучение довольно широкой полосы с  $\lambda = 307$  nm вносит возбужденный радикал ОН (переход  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ , полоса 0–0), излучение которого расщепляется на 306.5, 306.8 и 309.2 nm. Девозбуждение этой системы с колебательными уровнями 1–1 проявляется на длинах волн  $\lambda = 312.5 + 314.5$  nm, а с колебательными уровнями 2–2 эффективно проявляется на длинах волн  $\lambda = 318.5, 321, 323$  nm, что и наблюдается в спектре (рис. 2). Кроме того, де-

тальное изучение спектра излучения радикала ОН [13] позволяет идентифицировать также переходы данной системы с колебательными уровнями 1–0, которые приводят к появлению полос с  $\lambda = 281.2, 283$  nm и наиболее интенсивной полосы с  $\lambda = 284$  nm. Можно также утверждать, что в измеренном спектре наблюдается и незначительное проявление полосы системы  $B^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$  с  $\lambda = 278.04$  nm в виде коротковолнового „уступа“. Это неудивительно, поскольку минимальная энергия возбуждения уровня  $A^2\Sigma^+$  составляет 4.052 eV, а для уровня  $B^2\Sigma^+$  она равна 8.65 eV.

Вместе с тем обращает на себя внимание тот факт, что соотношение интенсивностей полос излучения молекулы ОН с колебательными уровнями 1–0 (283 nm) и 0–0 (307–309 nm) при других способах возбуждения [13] составляет  $\sim 0.37$ . В нашем случае при энергии электронов 30 eV это соотношение равно 0.67, при 50 eV — 1.28, при 70 eV — 1.58. Увеличение энергии налетающих электронов не должно приводить к существенному изменению заселенностей возбужденных



**Рис. 3.** Оптические функции возбуждения молекулы валина электронным ударом. *a* — спектральная полоса с  $\lambda = 284$  nm, *b* — спектральная линия атома водорода  $H_{\beta}$  с  $\lambda = 486$  nm.

состояний молекулы OH, как и при других способах возбуждения [13]. Это означает, что в излучение на длине волны  $\lambda = 283$  nm, вероятно, вносит вклад полоса третьей положительной группы молекулы CO, переход  $b^3 \Sigma^+ - a^3 \Pi$  (уровень 0–0,  $\lambda = 283$  nm). Обе возбужденные молекулы OH\* и CO\* несомненно являются фрагментами, образованными в результате электронного удара по молекуле валина. Увеличение энергии бомбардирующих электронов с 30 до 70 eV приводит к перераспределению доли каждого из этих фрагментов, что проявляется в неодинаковом изменении интенсивности излучения. Для проверки этого предположения мы провели измерения оптических функций возбуждения как для этих молекулярных полос для длин волн  $\lambda = 284, 311, 335$  nm, так и для спектральной линии атома водорода  $H_{\beta}$  ( $\lambda = 486$  nm). На рис. 3 в качестве примера показаны ОФВ, измеренные для молекулярной полосы с  $\lambda = 284$ , а также для спектральной линии атома водорода  $H_{\beta}$  с  $\lambda = 486$  nm. Определенные нами энергетические пороги возбуждения всех видов эмиссий составляют 10–11 eV. Очевидно, что в этом интервале энергий находится энергетический порог фрагментации молекулы валина. Увеличение квантового выхода с ростом энергии бомбардирующих электронов индивидуально для каждой эмиссии (полосы или линии), что свидетельствует об информативности подобных исследований процесса фрагментации.

В заключение отметим, что исследования аминокислот с помощью электронного удара в газовой фазе дают обширную информацию об их уникальных свойствах, позволяют определить пороги и величину степени фрагментации в процессе взаимодействия с электронами, оценить параметры межмолекулярных связей.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] L. Sanche, *Rad. Phys. Chem.*, **128**, 36 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.05.008>
- [2] Н.М. Эрдеви, А.И. Булгакова, О.Б. Шпеник, А.Н. Завилопуло, *Письма в ЖТФ*, **46** (16), 35 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.16.49852.18287 [Пер. версия: 10.1134/S1063785020080209].
- [3] А.Н. Завилопуло, А.И. Булгакова, *Письма в ЖТФ*, **45** (24), 36 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.24.48801.17968 [Пер. версия: 10.1134/S1063785019120290].
- [4] A.N. Zavilopulo, O.B. Shpenik, A.N. Mylymko, V.Yu. Shpenik, *Int. J. Mass Spectr.* **441**, 1 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2019.03.008>
- [5] I. Fabrikant, S. Eden, N.J. Mason, J. Fedor, *Adv. Atom. Mol. Opt. Phys.*, **66**, 545 (2017). <https://doi.org/10.1016/bs.aamop.2017.02.002>
- [6] Y. Hu, E.R. Bernstein, *Chem. Phys.*, **128** (16), 164311 (2008). <https://doi.org/10.1063/1.2902980>
- [7] О.В. Смирнов, А.А. Басалаев, В.М. Бойцов, С.Ю. Вязьмин, А.Л. Орбели, М.В. Дубина, *ЖТФ*, **84** (11), 121 (2014). [Пер. версия: 10.1134/S1063784214110231].
- [8] C. Sonntag, *The chemical basis for radiation biology* (Taylor & Francis Press, London, 1987).
- [9] В.В. Никифоров, Т.Г. Суранова, Т.Я. Чернобровкина, Я.Д. Янковская, С.В. Бурова, *Архив внутренней медицины*, **10** (2), 87 (2020). DOI: 10.20514/2226-6704-2020-10-2-87-93
- [10] Б.К. Романов, *Безопасность и риск фармакотерапии*, **8** (1), 3 (2020). <https://doi.org/10.30895/2312-7821-2020-8-1-3-8>

- [11] Н.М. Эрдевди, В.В. Звенигородский, О.Б. Шпеник, Л.Г. Романова, *Оптика и спектроскопия*, **114** (1), 51 (2013).  
DOI: 10.7868/S003040341301008X  
[Пер. версия: 10.1134/S0030400X13010086].
- [12] К.-П. Хьюбер, Г. Герцберг, *Константы двухатомных молекул*(Мир, М., 1984), ч. 1, 2.
- [13] C.G. Pariger, C.M. Helstern, B.S. Jordan, D.M. Surmick, R. Splinter, *Molecules*, **25** (4), 988 (2020).  
<http://doi:10.3390/molecules25040988>