

01

Взаимодействие низкоэнергетических электронов с молекулами D-рибозы

© 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 25.07.2021 г.
В окончательной редакции 02.09.2021 г.
Принята к публикации 09.09.2021 г.

Исследованы процессы рассеяния и образования отрицательных ионов (при диссоциативном прилипании электронов) при взаимодействии медленных (< 20 eV) электронов с молекулами D-рибозы. Результаты исследований показали, что фрагментация молекул D-рибозы эффективно происходит уже при энергии электронов, близкой к нулю, а также в диапазоне энергий 5.50–9.50 eV. В полном сечении рассеяния электронов молекулами впервые экспериментально обнаружены резонансные особенности при энергиях 5.00–9.00 eV в области формирования ионных фрагментов $C_3H_4O_2^-$, $C_2H_3O_2^-$, OH^- , связанных с разрушением гетероциклов молекул. Проанализирована корреляция особенностей, наблюдаемых в сечениях рассеяния и диссоциативного прилипания электронов.

Ключевые слова: отрицательные ионы, диссоциативное прилипание электронов, сечение рассеяния электронов, резонансы.

DOI: 10.21883/OS.2021.12.51732.2580-21

Введение

Радиоактивное излучение, проходящее через биологическую материю, приводит к появлению вторичных медленных электронов (< 20 eV), разрушающих ее. Эксперименты [1,2] показали, что медленные электроны могут приводить к разрыву одной или двух цепочек дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) и, следовательно, к повреждению макро- и микроструктуры этих молекул (в том числе, к мутациям). В последнее время появилось значительное количество работ, связанных с исследованиями взаимодействия медленных электронов с компонентами таких биологически важных молекул, как ДНК и рибонуклеиновая кислота (РНК) в газовой фазе (см., например, [3] и ссылки там). Интерес к таким исследованиям связан с попыткой объяснить на молекулярном уровне механизмы разрушения этих молекул медленными электронами. Одной из составных частей молекулы РНК является молекула моносахарида — D-рибоза, а молекулы ДНК — 2-деоксирибоза (в которой на один атом кислорода меньше, чем в D-рибозе). Это объясняет интерес к изучению столкновений медленных электронов с молекулами сахаров и близких к ним молекул [4].

При энергиях электронов ниже потенциала ионизации молекул ДНК и РНК основным процессом, приводящим к деструктивным изменениям, принято считать диссоциативное прилипание электронов (ДПЭ) к этим молекулам. Основная часть работ, выполненных в последнее время, посвящена изучению диссоциативного прилипания медленных электронов к пуриновым

и пиримидиновым основаниям молекул ДНК и РНК. И лишь недавно появились работы, посвященные изучению взаимодействия медленных электронов с молекулами сахаров и близких к ним молекул. Исследования диссоциативного прилипания низкоэнергетических электронов к циклическим молекулам: фурану, тетрагидрофурану и фруктозе [5,6] — показали, что для молекул фурана и тетрагидрофурана указанный процесс при энергиях, близких к нулю, является неэффективным, а их фрагментация происходит преимущественно через относительно высоколежащее, выше 5.00 eV, резонансное состояние (короткоживущее состояние отрицательного иона). Напротив, фрагментация молекул фруктозы происходит интенсивно при энергиях налетающих электронов, близких к нулю (см. также [7]). Позже аналогичное поведение наблюдалось для молекул дезоксирибозы [8] и D-рибозы [9–11]. Как показали эти масс-спектрометрические исследования, интенсивный выход отрицательных ионов в области пороговых (~ 0 eV) энергий связан с потерей одной или двух молекул воды. В работе [8] для молекулы дезоксирибозы в области 0–20 eV было зарегистрировано семь анионных фрагментов. Для молекулы D-рибозы в [9,10] также были зарегистрированы семь анионных фрагментов в области энергий электронов 0–12 eV.

Теоретическое описание процесса ДПЭ к молекулам D-рибозы в области энергий электронов 6–12 eV с учетом резонансного вклада представлено в [10]. Авторам удалось рассчитать параметры резонансов формы (shape resonances), приводящих к фрагментации этой молекулы в исследуемой энергетической области.

Расчеты интегральных сечений упругого рассеяния электронов на молекулах дезоксирибозы выполнены в [12] и [13], а для D-рибозы — в [13]. В интегральном сечении рассеяния электронов на молекулах дезоксирибозы [12] в области энергий 0–50 eV наблюдаются два широких максимума при 8 и 13 eV, а в сечении рассеяния электронов (0–20 eV) на молекулах D-рибозы [13] — пять широких максимумов при значениях энергии 5, 7, 9.5, 13.5 и 18 eV. В обоих случаях авторы приписывают наблюдаемые максимумы резонансам формы.

До настоящего времени, однако, отсутствуют экспериментальные данные для полного сечения ДПЭ к молекулам рибозы. Отметим, что такие попытки предпринимались [14], однако не увенчались успехом. Также нет экспериментальных данных о сечениях рассеяния медленных электронов молекулами рибозы в области энергий 0–10 eV. Такие сечения, помимо данных об упругих и неупругих столкновениях, содержат информацию о резонансах, играющих важную роль в различных процессах, происходящих при столкновении медленных электронов с молекулами.

В данной статье приводятся результаты экспериментальных исследований полного сечения образования отрицательных ионов (сечения ДПЭ к молекуле) в области энергий электронов 0–16 eV и полного сечения рассеяния (ПСР) медленных электронов (0–9 eV) молекулами D-рибозы. Целью данных исследований было обнаружение и изучение резонансов в полном сечении рассеяния и сечении ДПЭ к молекуле, а также поиск корреляции особенностей, наблюдаемых в этих сечениях.

1. Эксперимент

Молекула рибозы ($C_5H_{10}O_5$) — моносахарид, в живых организмах присутствует исключительно как D-изомер, молярная масса 150.13 g/mol, $T_{пл} = 90^\circ C$. Как и большинство сахаридов, D-рибоза может существовать как ациклический линейный изомер, а также в виде пяти- (фуранозная форма) и шестичленных (пиранозная форма) колец (см. вставку на рис. 2). Каждый из этих изомеров может иметь много различных конформеров. Как показано в работах [7,15], в газовой фазе изомерный состав будет различный с доминированием молекул пиранозной формы. Это объясняется большей стабильностью пиранозной формы, обусловленной большим числом водородных связей и пространственным взаимодействием между соседними OH-группами по сравнению с фуранозной формой. В наших экспериментах использовался образец D-RIBOSE POWDER фирмы MYPROTEIN в виде кристаллического порошка белого цвета.

Для исследования соударений электронов с молекулами D-рибозы в газовой фазе использовался гипоциклоидальный электронный спектрометр (рис. 1) [16], состоящий из двух идентичных гипоциклоидальных электронных монохроматоров (ГЭМ) [17], размещенных по-

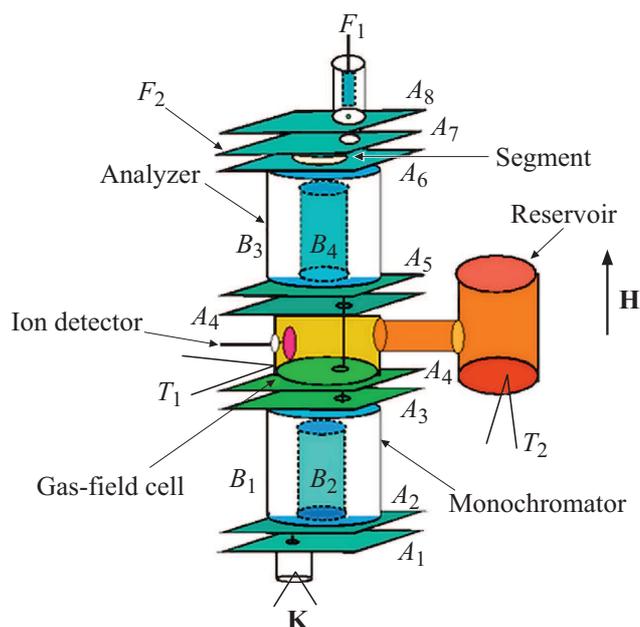


Рис. 1. Схема гипоциклоидального электронного спектрометра.

следовательно: один из них служил монохроматором электронов (Monochromator), а другой — анализатором (Analyzer) рассеянных электронов. В них для получения моноэнергетического пучка электронов и селекции рассеянных электронов использовалось совместное действие скрещенных продольного магнитного (H) и электрического полей двух цилиндрических конденсаторов B_1 – B_4 . Между ними располагалась паронаполненная ячейка (Gas-filled cell), которая являлась камерой столкновений. Выбор данного спектрометра обусловлен тем, 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 вольтамперной характеристики электронного тока) составляло $\Delta E_{1/2} = 100$ meV при токе электронов 120 nA. Магнитное поле, необходимое для работы спектрометра ($H = 150$ Oe), создавалось парой колец Гельмгольца диаметром 210 mm. Полный сбор первичного пучка электронов осуществлялся коллектором электронов в виде глубокого цилиндра Фарадея F_1 .

Данный спектрометр позволяет проводить комплексные исследования процессов, происходящих при взаимодействии медленных электронов ($E \leq 20$ eV) с атомами и молекулами: рассеяние электронов, возбуждение, образование отрицательных и положительных ионов. В данной работе приводятся результаты экспериментальных исследований полного сечения образования отрицательных ионов (сечения ДПЭ к молекуле) и полного сечения рассеяния медленных электронов (0–9 eV)

молекулами D-рибозы. Укажем, в данных измерениях анализатор использовался только для оценки моноэнергетичности электронов в пучке.

Мишень в газовой фазе формировалась в резервуаре (Reservoir) 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 терморезисторами РТ-100 (T_1 , T_2).

Порошок рибозы, помещенный в кварцевую ампулу, находящуюся в резервуаре молекулярного источника, постепенно нагревался до необходимой температуры ($< 80^\circ\text{C}$). Пары рибозы по фторопластовой трубке поступали непосредственно в камеру столкновений. Отметим, что для предотвращения конденсации молекул рибозы на электродах спектрометра его температура поддерживалась на $20\text{--}30^\circ\text{C}$ выше температуры резервуара с исследуемым веществом. Рабочее давление в вакуумной камере было не хуже $2 \cdot 10^{-4}$ Па.

При изучении полного сечения рассеяния (ПСР) электронов нами вместо традиционного, трансмиссионного метода, был использован метод, в котором ток рассеянных электронов измерялся непосредственно на стенке камеры столкновений (электроды A_4 на рис. 1). Идея метода основана на том, что применяемое в эксперименте продольное магнитное поле удерживает электроны, рассеянные на молекулах рибозы, вдоль силовых линий продольного магнитного поля (соосно направлению первичного электронного пучка). Это позволило проводить измерения с малыми токами электронного пучка, а следовательно, повысить чувствительность измерений и более точно регистрировать резонансные особенности в сечении рассеяния. Отметим, что ранее данный метод измерения применялся в исследованиях рассеяния электронов на атомах инертных газов и молекулах N_2 , N_2O , SF_6 (см., например, [18]).

При изучении полного сечения образования отрицательных ионов ток ионов, образовавшихся при соударении медленных электронов с молекулами D-рибозы, детектировался на коллектор ионов (Ion detector), установленный внутри камеры столкновений перпендикулярно к направлению электронного пучка. Перед коллектором размещалась сетка (прозрачностью 80% из немагнитного материала) для его защиты от попадания вторичных электронов. Для регистрации отрицательных ионов на коллектор подавался небольшой положительный потенциал.

В данной работе выполнялись отдельно два исследования: в одном измерялись энергетические зависимости интенсивностей тока отрицательных ионов с ростом температуры резервуара с рибозой; в другом — энергетические зависимости интенсивностей тока рассеянных электронов с ростом температуры резервуара. В данных измерениях ток отрицательных ионов был на два-три порядка меньше тока рассеянных электронов.

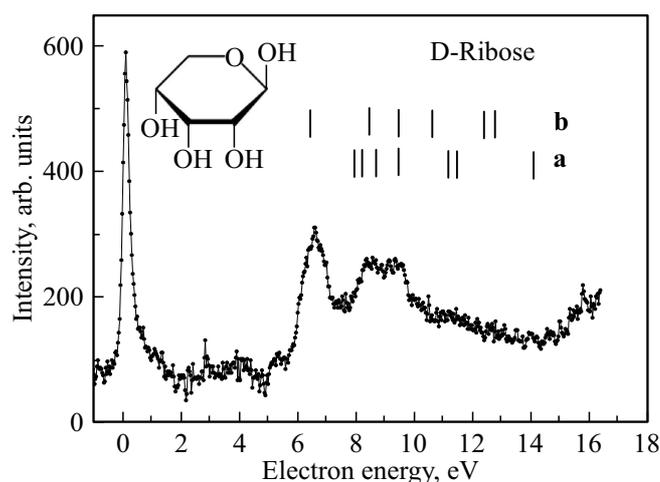


Рис. 2. Энергетическая зависимость полного сечения диссоциативного прилипания электронов к молекулам D-рибозы. **a** и **b** — положения резонансов формы, полученные в расчетах [13] для пиранозной и фуранозной форм молекулы соответственно.

2. Результаты измерений и их обсуждение

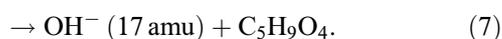
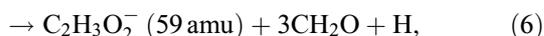
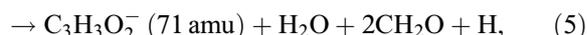
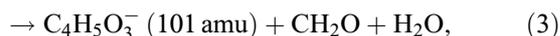
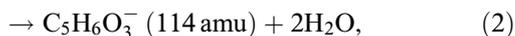
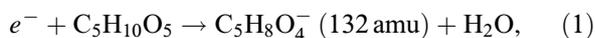
2.1. Образование отрицательных ионов

Образование отрицательных ионов при соударении электронов низких энергий с нейтральными молекулами является, как правило, резонансным процессом и осуществляется через диссоциативное прилипание электронов к молекулам [19]. На начальном этапе происходит образование короткоживущего состояния отрицательного иона молекулы, которое далее распадается на отрицательный ион и нейтральные фрагменты.

На рис. 2 приведена энергетическая зависимость сечения ДПЭ к молекуле D-рибозы в области энергий налетающих электронов $0\text{--}16.00$ eV. Измерения выполнялись при токе первичного электронного пучка 120 нА, шаг сканирования по энергии составлял 30 мeV, монокинетичность электронного пучка была не хуже 200 мeV. Отметим, что измеряемое нами сечение имеет смысл полного сечения, поскольку измеряются токи всех, образованных в камере столкновений, отрицательных ионов (как материнской молекулы, так и ее ионных фрагментов). Из рис. 2 видно, что на энергетической зависимости сечения наблюдаются три выраженные структуры: первая — интенсивный максимум — в области энергий от 0 до 1.00 eV, вторая — от 5.60 до 8.00 eV и третья — от 7.80 до 9.85 eV. Видно, что образование отрицательных ионов D-рибозы уже эффективно происходит в узкой области низких энергий $0\text{--}1.00$ eV. Интенсивность, в относительных единицах, второй структуры приблизительно составляет половину интенсивности первого максимума, а интенсивность

третьей структуры — половину интенсивности второго максимума.

Возможные процессы образования отрицательных ионов при взаимодействии медленных электронов с молекулами D-рибозы, согласно масс-спектрометрическим исследованиям [20], следующие:



Сравнение результатов наших измерений с данными масс-спектрометрических исследований [9,20] показало, что максимум, наблюдаемый нами в области энергий 0–1.00 eV, может быть обусловлен диссоциацией с образованием крупных ионных фрагментов $C_5H_8O_4^-$ (132 amu) и $C_5H_6O_3^-$ (114 amu) с элиминированием одной или двух молекул воды (см. реакции (1) и (2)). Здесь также возможен вклад более легких анионных фрагментов. Согласно [7], фрагментация молекулы вблизи 0 eV происходит через так называемый „дорвэй механизм“ (doorway mechanism).

Выше 5.50 eV на энергетической зависимости сечения ДПЭ наблюдаются две структуры: первая — с максимумом при 6.65 eV, вторая — более широкая и менее интенсивная — при ~9 eV — представляет собой два перекрывающихся максимума. Сравнение с кривыми выхода ионных фрагментов, представленных в работе [10], показало, что обе эти структуры могут быть связаны с образованием ионных фрагментов $C_3H_4O_2^-$ (72 amu), $C_2H_3O_2^-$ (59 amu) и OH^- (17 amu) (см. реакции (4), (6) и (7)). Согласно теоретическим расчетам [10,13], формирование этих ионных фрагментов происходит через образование резонансных (короткоживущих) состояний отрицательного иона, приводящих к разрушению гетероциклов молекулы. Положения резонансов для пиранозной и фуранозной форм молекулы, представленных в работе [13], показаны вертикальными линиями и обозначены буквами **a** и **b** на рис. 2. Видно, что данные расчетов хорошо согласуются с нашими результатами.

2.2. Рассеяние электронов молекулой

Энергетическая зависимость ПСР электронов молекулами D-рибозы, измеренная в области энергий налетающих электронов от 2.5 до 9.00 eV, приведена на рис. 3 (общее поведение сечения для энергий 0–9 eV см. на вставке **a**). Отличительной особенностью измеренного нами сечения является его резкий спад в диапазоне энергий налетающих электронов от 0 до 1.00 eV. Далее, начиная с 2.20 eV, наблюдается постепенный рост

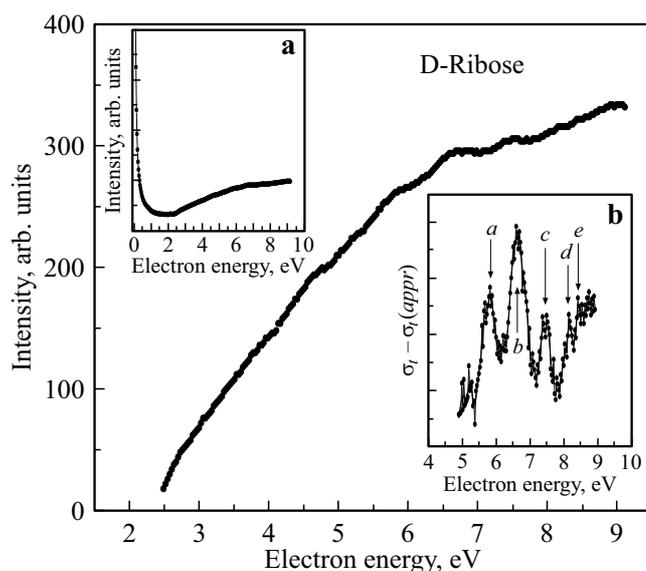


Рис. 3. Энергетическая зависимость полного сечения рассеяния медленных электронов молекулами D-рибозы. На вставках: **a** — полное сечение рассеяния в области энергий электронов (0–9.0) eV, **b** — резонансная структура полного сечения рассеяния электронов (подробнее в тексте статьи).

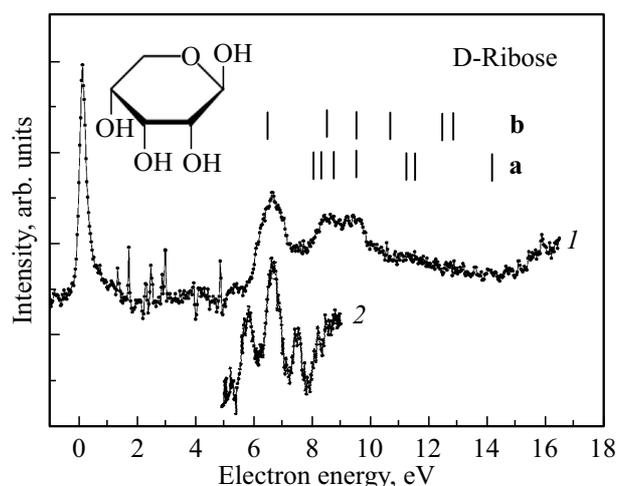


Рис. 4. Энергетическая зависимость полного сечения диссоциативного прилипания электронов к молекулам D-рибозы — кривая 1. Кривая 2 — резонансная структура полного сечения рассеяния электронов этими молекулами. Буквами **a** и **b** указаны положения резонансов формы, полученные в расчетах [13].

сечения. Для наглядности мы приводим энергетическую зависимость ПСР в области энергий от 2.5 до 9.00 eV в увеличенном виде (масштабе). Как видно, в области энергий 5.00–9.00 eV в сечении наблюдаются заметные особенности. Эти особенности обусловлены влиянием резонансов, которые образуются при кратковременном захвате электрона молекулой.

Для выделения этих резонансных особенностей и точного определения их энергетического положения, мы

вычли из измеренной энергетической зависимости ПСР (σ_i) аппроксимированный нами гладкий ход сечения рассеяния ($\sigma_i(appr)$). Выделенные резонансные вклады ($\sigma_i - \sigma_i(appr)$) показаны на вставке **b** к рис. 3. По нашим оценкам они не превышают 3% полного сечения рассеяния электронов. Для определения энергетического положения максимумов: **a** — 5.79, **b** — 6.65, **c** — 7.46, **d** — 8.21 и **e** — 8.44 eV мы использовали метод нелинейного фитирования лоренцевыми контурами. Видно, что два из этих максимумов — **d** и **e** — перекрываются между собой. Как указывалось выше, в работе [13] приводятся теоретические расчеты параметров резонансов формы (shape resonance), наблюдаемых в этой области энергий. Часть из них согласуются с нашими результатами. Два резонанса — **a** и **c** — мы наблюдали впервые. Положения резонансов, согласно данным работы [13], показаны вертикальными линиями на рис. 2 и 4. Отметим, эти авторы также указывают на возможность образования резонансов Фешбаха (core excited type) в этой энергетической области. Такие резонансы ранее наблюдались в сечениях диссоциативного прилипания электронов к молекулам спиртов и молекуле тетрагидрофурана [21], которая представляет собой пятичленный кислородсодержащий гетероцикл, подобный молекуле рибозы в фуранозной форме. Также следует указать на то, что авторы [13] в своих расчетах не учитывали возможность возбуждения молекулы.

Для подтверждения влияния резонансов на поведение сечения ДПЭ в энергетической области 5.50–9.00 eV мы приводим на рис. 4 резонансную структуру (кривая 2), выделенную из ПСР, вместе с энергетической зависимостью сечения ДПЭ (кривая 1). Хорошо видно, что структуры двух этих сечений коррелируют между собой. Так, например, интенсивный максимум сечения ДПЭ при энергии электронов 6.65 eV обусловлен вкладом по меньшей мере двух резонансов **a** и **b** — 5.79 и 6.65 eV, положение резонансной особенности **c** согласуется с положением небольшой особенности при 7.50 eV сечения ДПЭ. И наконец, вклады резонансов **d** и **e** наблюдаются в сечении ДПЭ при энергиях 8.21 и 8.44 eV. Это позволяет утверждать, что фрагментация молекулы D-рибозы в энергетической области 5.50–9.0 eV представляет собой резонансный процесс.

3. Заключение

Исследованы процессы рассеяния электронов и образования отрицательных ионов (диссоциативное прилипание электронов), происходящие при взаимодействии медленных электронов с молекулами D-рибозы в газовой фазе (парообразном состоянии).

Проведенные исследования показали, что взаимодействие низкоэнергетических электронов с молекулами D-рибозы приводит к деструктивным процессам. Разрушающее воздействие электронов начинается практически с нулевых энергий и приводит к формированию крупных

анионных фрагментов $C_5H_8O_4^-$ и $C_5H_6O_3^-$. Выше энергии 5.50 eV появляются более легкие анионные фрагменты $C_3H_4O_2^-$, $C_2H_3O_2^-$, OH^- , что связано с разрушением гетероциклов молекул. В полном сечении рассеяния электронов молекулами впервые экспериментально обнаружены резонансные особенности в области энергий 5.00–9.00 eV. Сопоставление сечений диссоциативного прилипания и полного рассеяния подтвердило, что выше энергии электронов 5.50 eV образование отрицательных ионов носит резонансный характер.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Boudaiffa B., Cloutier P., Hunting D., Huels M.A., Sanche L. // Science. 2000. V. 287. P. 1658.
- [2] Sanche L. // Eur. Phys. J. D. 2005. V. 35. P. 367.
- [3] Baccarelli I., Gianturco F.A., Illenberger Eu., Kopyra J. // Phys. Rep. 2011. V. 508. N 1-2. P. 1.
- [4] Fujita Tomoki, Kondo Manami, Takayanagi Toshiyuki // Computational and Theoretical Chemistry. 2016. V. 1075. P. 70. doi.org/10.1016/j.comptc.2015.11.011
- [5] Sulzer Philipp, Ptasinska Sylwia, Zappa Fabio et al. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 044304.
- [6] Чернышова И.В., Контрош Е.Э., Маркуш П.П., Шпенник О.Б. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 22. С. 3. doi 10.1134/S1063785017110190
- [7] Sommerfeld Thomas // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 124301. doi 10.1063/1.2710275
- [8] Ptasinska S., Denifl S., Scheier P., Mark T.D. // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. P. 8505.
- [9] Bald I., Kopyra J., Illenberger E. // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V. 45. P. 4851. doi 10.1002/anie.200600303
- [10] Baccarelli I., Gianturco F.A., Grandi A., Sanna N., Lucchese R.R., Bald I., Kopyra J., Illenberger Eu. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 6269.
- [11] Щукин П.В., Муфтахов М.В., Хатымов Р.В. // Масс-спектрометрия. 2013. Т. 10. № 3. С. 158.
- [12] Winstead K., McKoy V. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 074302.
- [13] Baccarelli I., Sanna N., Gianturco F.A., Sibasteanelli F. // J. Phys. Conf. Ser. 2008. V. 115. P. 012009.
- [14] Aflatooni K., Scheer A.M., Burrow P. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 054301.
- [15] Sisak D., McCusker L.B., Zandomenighi G., Meier B.H., Blaser D., Boese R., Schweizer W.B., Gilmour R., Dunitz J.D. // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 4503. doi 10.1002/anie.201001266
- [16] Kontros J.E., Szoter L., Chernyshova I.V., Shpenik O.B. // J. Phys. B. 2002. V. 35. P. 2195.
- [17] Romanyuk M.I. // Meas. Sci. Technol. 1994. V. 5. P. 912.
- [18] Романюк Н.И., Чернышова И.В., Шпенник О.Б. // ЖТФ. 1984. Т. 54. № 10. С. 2051.
- [19] Илленбергер Е., Смирнов Б.М. // УФН. 1998. Т. 168. № 7. С. 731.

- [20] *Bald Ilko*. Low Energy Electron Induced Reactions in Gas Phase Biomolecules. The role of the Sugar and Phosphate Moiety in DNA Damage. Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie der Freien Universität Berlin. Berlin, 2007. 145 p.
- [21] *Ibanescu B.C., May O., Monney A., Allan M.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. P. 3163. doi 10.1039/b704656a