

ЗБУДЖЕННЯ МОЛЕКУЛИ ТИМІНУ ПОВІЛЬНИМИ ЕЛЕКТРОНАМИ

М.М. Ердеві, В.В. Звенигородський

Інститут електронної фізики НАН України
вул. Університетська, 21, Ужгород 88017, Україна
dep@mail.uzhgorod.ua

В статті представлено результати по дослідженню збудження молекули тиміну повільними електронами. Електронний пучок з величиною струму 300 нА моноенергетичністю 150 меВ формувався гіпоциклоїдальним електронним монохроматором (ГЕМ). З використанням паронаповненої комірки виміряно спектр випромінювання в області 300-550 нм та оптичні функції збудження (ОФЗ) чотирьох найбільш інтенсивних смуг випромінювання.

Вступ

Закономірності взаємодії електронів з багатоатомними органічними молекулами представляють значний інтерес не тільки для квантової теорії розсіювання, теорії будови молекул, але і для вирішення цілого ряду прикладних задач. Одним із важливих елементарних процесів, які виникають в молекулах при їх взаємодії з повільними електронами є процес збудження молекул електронним ударом, який супроводжується випромінюванням молекулярних смуг та спектральних ліній уламків молекул. Зазвичай в складних молекулах, якими є біомолекули, переходи, які пов'язані зі зміною оберտальних станів важко виділити і тому з хорошою степінню точності можливо говорити тільки про електронно-коливні переходи.

Найбільш імовірними електронними переходами в молекулах є переходи між найближчими електронними станами. Ці електронні стани повинні мати однаковий повний спіні. Забороненими являються так звані інтеркомбінаційні переходи, при яких міняється повний спіні молекули, зокрема синглет-триплетні переходи. Хоча, треба замітити, ця заборона не являється дуже строгою.

Якщо молекула має невелику кількість атомів і, відповідно, порівняно невелику кількість коливних ступенів свободи, то коливні рівні енергії утворюють ряд достатньо віддалених один від одного

дискретних значень. В спектрах випромінювання смуг в даному випадку ми спостерігаємо коливну структуру, що спричинена електронними переходами, які розділені окремими максимумами, котрі відповідають переходам між різними комбінуючими коливними станами верхнього та нижнього рівнів енергії.

Якщо ж молекула містить велику кількість коливних ступенів свободи, то коливні рівні розташовуються настільки близько один до одного, що практично неможливо експериментально розділити окремі переходи, які відповідають змінам коливних станів верхнього та нижнього електронних рівнів. Іншими словами, коливна структура електронного переходу розмивається і спостережувана загальна смуга стає достатньо широкою.

При певних умовах, а саме при дуже низьких температурах у молекулярних кристалах, таких як бензол, нафталін, антрацен і деяких інших ароматичних сполуках спостерігається дуже складна дискретна структура спектрів. У заморожених розчинах коронену і деяких інших ароматичних вуглеводнях при низьких температурах у спектрах люмінесценції спостерігається дуже різка дискретна структура з чіткими послідовностями ліній (ефект Шпольського). Ці послідовності ліній у спектрі зумовлені переходами між коливними рівнями у вказаних молекулах.

Використання моноенергетичних пучків

електронів, зі скануванням енергії, для збудження складних молекул у газовій фазі дозволяє отримати інформацію про положення та структуру енергетичних рівнів і оцінити відносну імовірність їх збудження. Дослідження флуоресценції та енергетичної залежності збудження синглетних станів дає інформацію про ефективність перетворення складними молекулами енергії електронів у світлове випромінювання. Метою роботи, оглядом на вище викладене враховуючи параметри нашої експериментальної установки та сучасну методику досліджень, було

дослідити спектри випромінювання та ідентифікувати механізми збудження окремих смуг випромінювання молекули тиміну в газовій фазі при її збудженні електронами низьких енергій.

Методика та техніка досліджень

Для досліджень процесів збудження молекули тиміну нами була використана модернізована під дану задачу автоматизована експериментальна установка, блок-схему якої зображено на рис. 1.

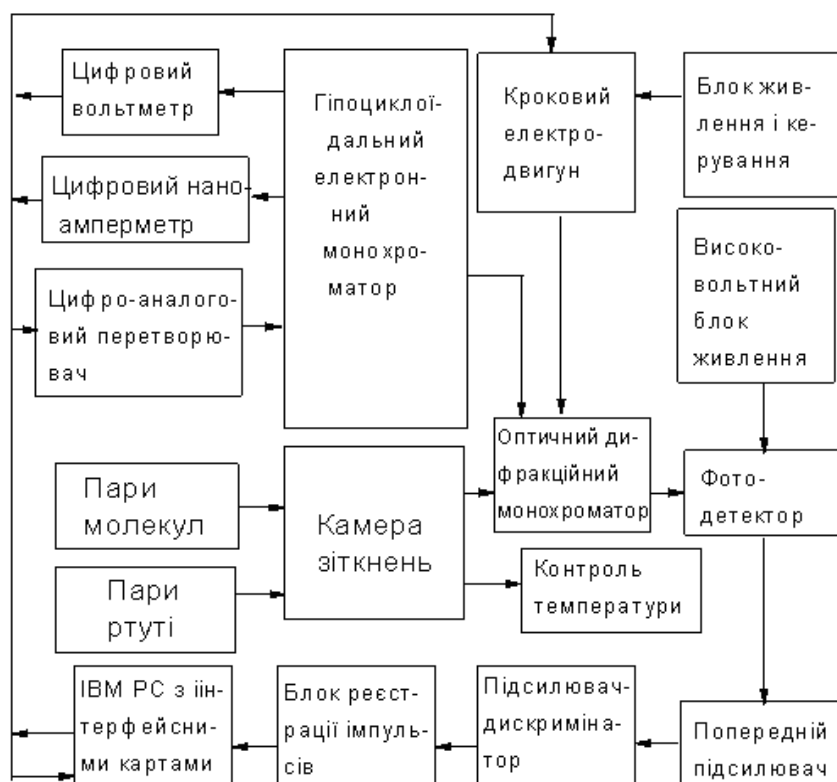


Рис. 1. Блок-схема експериментальної установки.

Детальний опис базового варіанта установки а також методики досліджень дано в [1, 2]. Виміри проводились оптичним методом з використанням паронаповненої комірки, в якій створювалася необхідна концентрація досліджуваних молекул у газовій фазі в зоні їх взаємодії з електронами. Пучок електронів в інтервалі енергій 1 – 150 eV формувався в повздовжньому магнітному полі за допомогою розробленого і оптимізованого нами гіпоциклоїдального електронного монохроматора, детальний опис якого дано в [3]. Добре колімований

електронний пучок діаметром 0,5 мм проходить паронаповнену комірку — камеру зіткнень і детектується глибоким циліндром Фарадея. Стабільність струму електронів, що пройшли камеру зіткнень не гірша за 3 %. Моноенергетичність електронного пучка — напівширина на напіввисоті максимуму продиференційованої вольтамперної характеристики складала 150 меВ при величині струму 300 нА. Енергія електронів у інтервалі енергій 15 – 120 eВ сканувалася з кроком 500 меВ. Спектри випромінювання вимірювалися в діапазоні 300 – 550 нм з

кроком 1,35 нм при енергіях 50 – 90 еВ.

Основний вузол експериментальної установки ГЕМ розміщено в циліндричній високовакуумній металічній камері, яку виготовлено з нержавіючої немагнітної сталі Х18Н10Т, внутрішнім діаметром 150 мм і заввишки 300 мм. При досягненні тиску $\sim 10^{-5}$ Торр камера та резервуар з досліджуваними молекулами прогрівалися протягом 20 – 30 годин, після чого тиск залишкових газів всередині вакуумної камери складав 10^{-6} Торр. Повздовжнє магнітне поле, яке необхідне для роботи ГЕМ, створюється кільцями Гельмгольца ($D = 210$ мм), які розміщено ззовні вакуумної камери. Необхідні потенціали живлення на електроди ГЕМ подаються від високостабільних джерел постійного струму з низьким рівнем пульсацій (менше 0,5 мВ). Прискорюючий потенціал, який задає енергію електронів, формується 12-розрядним цифро-аналоговим перетворювачем (ЦАП), що керується комп'ютером за допомогою розробленої нами програми.

Детектування оптичного випромінювання в області спектра 200-800 нм, яке виділяється дифракційним монохроматором МДР-2 з решітками 1200 та 600 штрихів на міліметр (обернена дисперсія 2 та 4 нм/мм відповідно), здійснювалось фотоелектронним помножувачем ФЕУ-106 (діапазон спектральної чутливості 170-830 нм). Для більш ефективного детектування оптичного випромінювання було розроблено та виготовлено корпус з охолодженням фотокатода ФЕУ-106 за допомогою напівпровідникових термоелементів ТЕМО-3. Однофотоелектронні імпульси фотоелектронного помножувача попередньо підсилюються і формуються підсилювачем-дискримінатором та реєструються лічильником імпульсів інтерфейсної карти у персональному комп'ютері. Виміряні цифровими приладами значення прискорюючого потенціалу та струму збуджуючого електронного пучка також заносяться в ІВМ РС через інтерфейсні карти дискретного вводу-виводу. ЦАП, який використовується нами, забезпечує сканування енергії електронів в інтервалі

від 0 до 10 еВ з кроком від 2,5 до 500 меВ. У разі вимірів енергетичних залежностей у широкому діапазоні енергій використовувався стабілізатор постійного струму П4105 (0-600 В), який керувався за допомогою ЦАП. Спеціальна прикладна програма [1] за попередньо заданими параметрами — діапазон енергій, крок по енергії, експозиція виміру при кожній фіксованій енергії, кількість циклів вимірів — автоматично виконувала повний цикл виміру енергетичної залежності ефективності збудження спектральної смуги або лінії. При цьому постійно здійснюється контроль і реєстрація всіх параметрів експерименту. Програма забезпечувала оперативну обробку поточних даних для їх виводу на монітор у графічному та цифровому вигляді в режимі реального часу. Для коректної інтерпретації отриманих вимірів суттєвою є проблема калібрування енергетичної шкали пучка збуджуючих електронів. У наших експериментах калібрування здійснювалось двома методами. Перший метод — традиційний: за зміщенням вольт-амперної характеристики електронного струму на колекторі. Для цього перед кожним виміром ретельно досліджуються вольт-амперні характеристики ГЕМ у різних режимах роботи. Продиференціювавши ці характеристики отримуємо розподіл електронів за енергіями (моноенергетичність пучка) і визначаємо контактну різницю потенціалів. Другий метод калібрування енергетичної шкали полягає у фіксації порогу появи випромінювання резонансної спектральної лінії атома ртуті. Для цього ми вдосконалили установку таким чином, що в камеру зіткнень можна напускати або пари досліджуваних молекул, або пари атомів ртуті. Раніше нами ретельно виміряно ОФЗ резонансної лінії атома ртуті [1] 253,7 нм ($6^1S_0 - 6^3P_1$) при різних величинах струму електронів (4-400 нА). З точністю ± 20 меВ визначено енергетичне положення різкого припорогового ($E_p=4,885$ еВ) резонансу — 4,91 еВ. Таким чином, вимірявши ОФЗ спектральної смуги досліджуваної молекули та вольт-амперну характеристику ГЕМ при певних

параметрах, визначаємо при цих же параметрах поріг збудження та ОФЗ резонансної спектральної лінії атома ртуті та вольт-амперну характеристику ГЕМ, звідки ми достатньо точно (± 20 меВ) прив'язуємо енергетичну шкалу вимірюної ОФЗ спектральної смуги досліджуваної молекули.

Результати та їх обговорення

Вимірювання спектрів випромінювання та ОФЗ спектральних смуг молекули тиміну здійснювалося з використанням паронаповненої комірки – камери зіткнень, в якій створювалася концентрація молекул $\sim 10^{13}$ см $^{-3}$, при якій ще відсутні подвійні зіткнення електронів з молекулами. Така концентрація досягалася нагріванням контейнера з кварцовою ампулою, в якій містився тимін у порошкоподібній фракції, до температури 120°C. Для запобігання конденсації молекул тиміну на електродах монохроматора, стінках і кварцовому віконці комірки, їх температура підтримувалася на 20-30°C вищою за температуру контейнера з тиміном.

Нами були виміряні спектри випромінювання молекули тиміну в області 300 – 560 нм при різних енергіях бомбардуючих електронів. Крок сканування складав 1,35 нм при встановленій оберненій дисперсії монохроматора, рівній 2 нм/мм. На рис. 2 наведено спектр

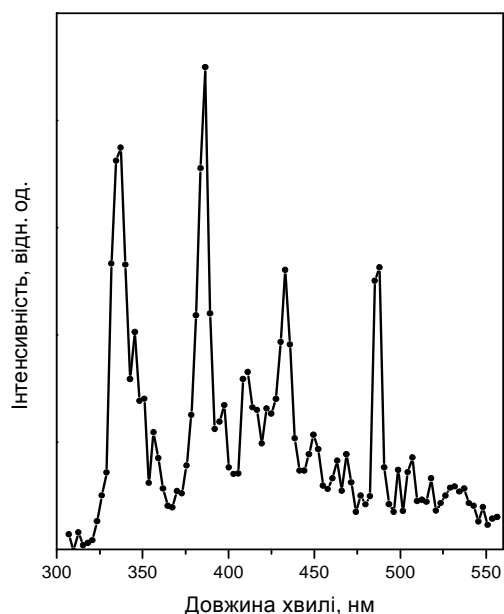


Рис. 2. Спектр випромінювання тиміну.

випромінювання молекули тиміну вимірюваний при енергії збуджуючих електронів рівній 75 еВ. У наведеному спектрі не враховано спектральну чутливість фотоелектронного помножувача та пропускання монохроматора. Спектр має достатньо складну структуру, на якій можна виділити десять найбільш інтенсивних смуг з максимумами інтенсивності на довжинах 338, 345, 358, 388, 413, 435, 488 і 507 нм. Необхідно відмітити, що спектр випромінювання молекули тиміну близький до вимірюного нами раніше [4] спектру подібної по структурі молекули гуаніну (C $_5$ H $_5$ N $_5$ O).

Нами також виміряні ОФЗ чотирьох найбільш інтенсивних смуг випромінювання: 338, 388, 435 та 488 нм в області енергій 15 – 120 еВ з кроком енергетичної розгортки 0,5 еВ, які представлено на рис. 3. Всі енергетичні залежності ефективного перерізу збудження вказаних смуг

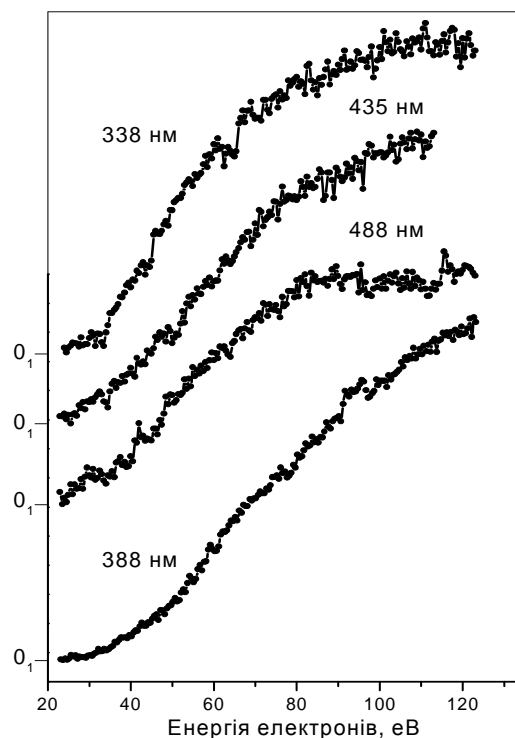


Рис. 3. ОФЗ смуг випромінювання тиміну.

мають нечітко виражений поріг $\sim 33, 31, 27$ та 35 еВ відповідно, та плавний ріст до широкого максимуму в області 80 – 120 еВ. На ОФЗ спостерігаються слабо виражені особливості у вигляді максимумів та мінімумів при енергіях приблизно $\sim 43.0, 46.0, 61.0, 64.0, 68.0$ еВ (λ 338 нм), $\sim 52.3,$

59.4, 61.0, 78.0, 91.8, 97.3 eV (λ 388 nm), ~ 32.5, 34.7, 50.0, 62.5 eV (λ 435 nm) та ~ 41.9, 49.0, 61.4, 116.0 eV (λ 488 nm). Енергетичне положення порогів збудження смуг випромінювання вказує на їх природу, тобто, ці смуги належать випромінюванню збуджених фрагментів молекули тиміну. Нечіткість порогів збудження зумовлена наявністю допорогового слабкого випромінювання смуг молекули тиміну, яке ми не змогли зареєструвати з достатнім розділенням. Ці ж смуги випромінювання молекули тиміну відповідні за наявну «підложку» у вимірних нами спектрах випромінювання тиміну.

У роботах Шафраньоша І.І. та Суховії М.І. [5, 6, 7], пороги збудження вимірних ними найбільш інтенсивних смуг цієї молекули знаходяться в області енергій 3,0 – 13,8 eV і тільки смуга з максимумом 525 nm має поріг збудження рівний 27,5 eV. Цю смугу автори [5] пов'язують з випромінюванням збудженого фрагмента молекули. Необхідно відмітити деяку різницю в положенні максимумів смуг і їх форми у спектрах випромінювання молекули тиміну, вимірних нами та

авторами роботи [5]. Це може бути наслідком зокрема таких факторів: різні енергії збуджуючих електронів при вимірі спектрів та різні температури нагріву парів молекули тиміну.

Висновки

В результаті проведених прецизійних вимірів отримано спектри випромінювання молекули тиміну при її збудженні електронами низьких енергій. Вперше виміряно ОФЗ деяких смуг випромінювання, що дозволило отримати нові дані про процеси, які проходять в молекулі тиміну при взаємодії з повільними моноенергетичними електронами. Отримані результати можуть бути корисними при подальших дослідженнях процесів взаємодії заряджених частинок із складними органічними молекулами.

Автори роботи висловлюють щире подяку академіку НАН України О.Б. Шпенику за допомогу в постановці експерименту та інтерпретацію отриманих результатів.

Література

1. Эрдевди Н.М., Шпеник О.Б., Вукстич В.С. Прецизионные измерения оптических функций возбуждения атома ртути // Оптика и спектроскопия – 2003. – Т.95, N43. – С. 571 – 579.
2. Spenik O.B., Erdevdy N.M., Vukstich V.S. Electron excitation of mercury atom spectral lines at meV resolution // Radiation Physics and Chemistry. – 2003. – V.68. – P. 281 – 284.
3. Шпеник О.Б., Эрдевди Н.М., Романюк Н.М., Попик Т.Ю., Завилопуло А.Н. Гипоциклоидальный электронный спектрометр для исследования упругого и неупругого обратного рассеяния электронов атомами, молекулами и поверхностью твердых тел // ПТЭ. – 1998. – Т.41, N1. – С. 66 – 73.
4. Erdevdy N.M., Vukstich V.S., Spenik O.B. Guanine Molecule Excitation by Slow Electrons. XXI ICPEAC, Freiburg, Germany, 25 – 31 July 2007. Abstracts, th. 058.
5. Суховія М.І., Шафраньош І.І., Шимон Л.Л. Исследование возбуждения и ионизации оснований нуклеиновых кислот электронным ударом // Вісник ХДУ. №434. Біофізичний вісник. – 1999. – В.3. – С. 39 – 41.
6. Суховія М.І. Фізичні процеси в біомолекулах, викликані електронним ударом та їх біофізична роль // Вісник ХДУ. №434. Біофізичний вісник. – 1999. – В.3. – С. 34 – 36.
7. Shafranyosh I.I. and Sukhoviya M.I. Electron Impact Excitation of Gas – Phase Thymine Molecules // Optics and Spectroscopy. – 2007. – Vol. 102, N4. – P. 500 – 502.

THYMINE MOLECULE EXCITATION BY SLOW ELECTRONS

M.M. Erdevdy, V.V. Zvenighorodskyj

Departments of Electron Processes, Institute of Electron Physics
21 Universitetska str., Uzhhorod, 88017 Ukraine
dep@mail.uzhgorod.ua

Here we report on the results of the thymine molecule excitation by slow electrons. Excitation was carried out using a gas-filled cell at the incident electron current of 300 nA (electron energy spread being 200 meV) provided by hypocycloidal electron monochromator. We have studied the emission spectrum and measured a number of low intensity emission bands are observed in the 300 – 500 nm.

ВОЗБУЖДЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ ТИМИНА МЕДЛЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

Н.М. Эрдевди, В.В. Звенигородский

Институт электронной физики НАН Украины
ул. Университетская, 21, Ужгород 88017, Украина
dep@mail.uzhgorod.ua

В статье представлены результаты по возбуждению молекулы тимина медленными электронами. Электронный пучок с величиной тока 300 нА моноэнергетичностью 150 мэВ формировался гипоциклоидальным электронным монохроматором (ГЭМ). С использованием паронаполненной ячейки измерен спектр излучения в области 300 - 500 нм и оптические функции возбуждения (ОФВ) четырёх наиболее интенсивных полос излучения.