

Возбуждение молекул гуанина в газовой фазе электронным ударом

М. И. Шафраньош*, Н.А. Маргитич, М. И. Суховия, И. И. Шафраньош

Ужгородский национальный университет, Ужгород, 88000, Украина

*e-mail: miroshafr@gmail.com

Поступила в редакцию 06.02.2025

После доработки 23.09.2025

Принята к публикации 30.09.2025

Получены спектры излучения изолированных молекул гуанина в диапазоне длин волн 250–500 нм при возбуждении пучком медленных электронов. При энергии пучка 100 эВ в спектре наблюдаются 19 спектральных полос и линий. Показано, что спектры излучения гуанина обусловлены процессами диссоциативного возбуждения молекул, диссоциативного возбуждения с ионизацией и первичным возбуждением электронных уровней гуанина. Обсуждаются биофизические следствия полученных результатов.

Ключевые слова: электронный пучок, паронаполненная ячейка, гуанин, спектры, спектральные полосы, фрагменты

УДК 547.854,537.563

<https://doi.org/10.52577/eom.2025.61.5.60>

ВВЕДЕНИЕ

Ключевыми компонентами архитектуры макромолекул ДНК и РНК являются азотистые основания: цитозин, тимин, аденин, гуанин и урацил. Нормальное энергетическое состояние указанных молекул обеспечивает стабильность комплементарных пар оснований макромолекул, синтез белков, хранение и экспрессию генетической информации как первичной генетической функции нуклеиновых кислот. Указанные выше функции могут быть утрачены или изменены вследствие низкоэнергетических электронных взаимодействий этих молекул. Отмеченные здесь электроны образуются в биологических объектах вследствие внешнего облучения. Из-за этого возникает возбуждение электронно-колебательных состояний молекул и их дальнейший распад по различным каналам. Прежде всего, это радиационные переходы как в молекулах, так и в их диссоциированных фрагментах; электронные переходы с образованием положительных и отрицательных ионов. Физическую картину процессов возбуждения можно получить при исследовании люминесценции азотистых оснований под действием электронов. В настоящее время имеется несколько исследований процессов возбуждения молекул азотистых оснований в газовой фазе. В частности, нами было изучено возбуждение молекул цитозина и аденина в [1, 2], молекул тимина в [3], молекул урацила в [4]. В настоящей работе мы представляем результаты исследований люминесценции молекул гуанина в газовой фазе под действием электронного пучка.

Отметим, что аналогичные исследования для молекул гуанина в известной литературе отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОД РАСЧЕТА

В настоящей работе эксперименты проводились оптическим методом, который использовался ранее [4]. Газовая фаза молекул гуанина формировалась путем нагрева поликристаллического порошка гуанина в отдельном контейнере из нержавеющей стали. Отметим, что этот этап исследования гуанина оказался сложной и самостоятельной задачей. Важнейшим требованием для решения этой задачи было предотвращение термической фрагментации гуанина. Успех на этом этапе исследований был достигнут благодаря специальным методам длительной вакуумной откачки и медленного роста температуры в контейнере. Температура в контейнере с порошком гуанина контролировалась предварительно откалиброванной термпарой с погрешностью ± 1 К. Регистрация спектров люминесценции гуанина начиналась в тот момент, когда температура достигала определенного уровня, при котором концентрация газовой фазы гуанина позволяла регистрировать свечение. Плавное повышение температуры в контейнере производилось с шагом 10 К. Мы полагаем, что фрагментация молекул гуанина пренебрежимо мала в диапазоне температур, где относительные интенсивности молекулярных полос при заданной энергии электронов остаются неизменными. При этом мы учитывали масс-спектры, полученные нами

ранее [5]. Таким образом, рабочая температура составляла 405 К. В наших исследованиях использовался продукт гуанина фирмы Sigma–Aldrich чистотой 99%.

Образовавшаяся газовая фаза молекул гуанина через паровую трубу попадала в закрытую кубическую ячейку объемом $\sim 2 \text{ см}^3$, где далее взаимодействовала с электронным пучком. Излучение выходило из ячейки через кварцевое окно и фокусировалось на входной щели дифракционного монохроматора через конденсор. Обратная линейная дисперсия монохроматора составляла 1,3 нм/мм. Испускаемое излучение детектировалось фотоэлектронным умножителем, выходной сигнал которого поступал в блок регистрации и управления экспериментом.

Формирование электронного пучка осуществлялось трехэлектродной пушкой с вольфрамовым катодом. На одном из внешних краев ячейки устанавливалась диафрагма диаметром 1,5 мм для ввода пучка. Там же собиралась ее электрооптическая система. Приемник электронного пучка (цилиндр Фарадея) устанавливался на противоположном крае ячейки. Ячейка располагалась в магнитном поле с линиями, параллельными электронному пучку. Шкала энергии электронов калибровалась с точностью $\pm 0,4 \text{ эВ}$.

Индукция магнитного поля составляла $\sim 1,2 \times 10^{-2} \text{ Тл}$. Эксперименты проводились при следующих условиях: ток электронного пучка $\sim 7 \times 10^{-5} \text{ А}$, энергия электронов на полуширине энергетического разброса $E_{1/2} \sim 0,4 \text{ эВ}$. Давление остаточного газа в камере соответствовало $\sim 1 \times 10^{-5} \text{ Па}$. Ячейка нагревалась до температуры 430 К во избежание конденсации паров гуанина на окнах и электродах электронной пушки.

Величины экспериментальных погрешностей (Δx) определялись путем вычисления среднеквадратической ошибки (ΔS_n) результата из серии пяти измерений: $\Delta x = \Delta S_n \times t_{0,9}$, где $t_{0,9}$ – коэффициент Стьюдента для надежности 0,9.

Для ординат спектров люминесценции величина относительной погрешности составляла $\sim 10\text{--}15\%$; для ординаты оптической функции возбуждение молекулярной полосы равнялось $\sim 9\text{--}12\%$.

Вышеизложенная экспериментальная методика может быть успешно использована для широкого класса биомолекул, для которых возможно создать газовую фазу.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе впервые показаны спектры люминесценции молекул гуанина в

газовой фазе в диапазоне длин волн 250–500 нм под действием различных энергий электронного пучка. Результаты экспериментальных измерений для энергий электронов 20, 40, 60, 80 и 100 эВ представлены на рис. 1, где по оси ординат отложена интенсивность люминесценции в абсолютных единицах, а по оси абсцисс – длины волн в нанометрах (нм). В приведенном спектре учтена спектральная чувствительность спектрофотометра. Списки спектров молекулярных полос и линий для газофазного гуанина показаны на рис. 1. Их длины волн максимумов: $\lambda_m = 289,2; 304,2; 307,2; 315,9; 326,8; 337; 355,5; 359,2; 362; 367,1; 386,1; 388,2; 391,6; 395,4; 415,5; 430,5; 434,1; 447,3; 486,1 \text{ нм}$. В диапазоне длин волн 200–250 нм заметных спектральных полос не наблюдается. Возможно, в области вакуумного ультрафиолета имеются спектральные полосы излучения, как это было показано в [6]. Форма и количество спектральных полос показывают, что их происхождение связано с возбуждением электронных состояний, диссоциативным возбуждением, диссоциативным возбуждением с ионизацией как всей молекулы, так и ионизированных или нейтральных молекулярных фрагментов.

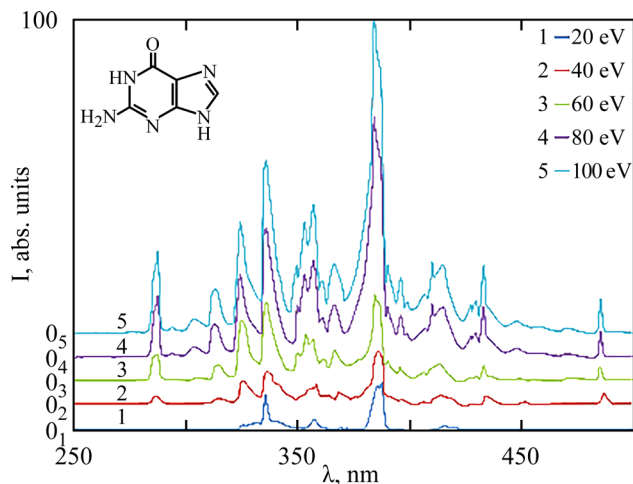


Рис. 1. Спектры люминесценции молекул гуанина при различных энергиях электронов.

Практически все полосы имеют сложный характер, что свидетельствует об их суперпозиционном происхождении. Следует отметить, что спектры, представленные на рис. 1, существенно отличаются от спектров люминесценции молекул гуанина в поликристаллических пленках и растворах [7, 8]. Идентификация спектральных полос достаточно сложна ввиду чрезвычайной скудности данных в доступной литературе. Несмотря на это, нам удалось провести последующий анализ природы и происхождения полос в спектре люминесценции гуанина. Для этого были учтены фотоэмиссионные спектры

многоатомных химических соединений [9–12], использованы расчеты [13], результаты масс-спектрометрических исследований молекул гуанина и аденина, применены данные по абсолютным сечениям полной ионизации и диссоциативной ионизации, вызванной электронным ударом для обоих пуриновых оснований [5]. Спектральная линия на длине волны $\lambda = 486,1$ нм принадлежит атому водорода (линия H β серии Бальмера) и, кстати, наблюдается в спектрах других азотистых оснований [14]. Таким образом, следует важный физический вывод о том, что значительное количество атомов водорода образуется в биологических структурах под действием электронов. Полосы на длинах волн $\lambda = 447,3$, $\lambda = 430,5$ нм, вероятно, относятся к группе CO (B $^1\Sigma^+ \rightarrow$ A $^1\Pi$). В формировании полосы при $\lambda = 434,1$ нм могут принимать участие возбужденные фрагменты CH (A $^2\Delta \rightarrow$ X $^2\Pi$), N $_2$ (C $^3\Pi_u \rightarrow$ B $^3\Pi_g$), H $_2$ CN $_2$ ($\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$). Мы склонны думать о преимущественном вкладе фрагмента H $_2$ CN $_2$ в формирование указанной полосы. Узкая линия при $\lambda = 434,1$ нм принадлежит линии H γ серии Бальмера. Широкополосный максимум при $\lambda = 415,5$ нм может быть образован переходами B $^1\Sigma^+ \rightarrow$ A $^1\Pi$, $\tilde{A} - \tilde{X}$ и CO и N $_2$ CN $_2$ соответственно. Интенсивная полоса при $\lambda = 388,2$ нм образована CO (C $^1\Sigma^+ \rightarrow$ A $^1\Pi$) и CN (B $^2\Sigma \rightarrow$ A $^2\Pi$). Здесь основной вклад принадлежит группе CO, что обусловлено значительным эффективным сечением возбуждения электронного перехода (C $^1\Sigma^+ \rightarrow$ A $^1\Pi$) в CO [12]. Интенсивная полоса при $\lambda = 386,1$ нм образована фрагментами CN (B $^2\Sigma \rightarrow$ A $^2\Pi$) и CNC ($\Delta^2 \rightarrow ^2\Pi$). Вклад радикала CN можно считать преобладающим. Полоса при $\lambda = 367,1$ нм с незначительной интенсивностью принадлежит CO $^+$ (B $^2\Sigma^+ \rightarrow$ A $^2\Pi$). Полоса при $\lambda = 359,2$ нм может быть сформирована спектральным переходом на фрагменте HCN $_2$. Полоса при $\lambda = 355,5$ нм, вероятно, образована фрагментами HNCN ($\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$) и N $_2$ (C $^3\Pi_u \rightarrow$ B $^3\Pi_g$), но вклад каждого из них в формирование этой полосы пока точно не известен.

Полоса при $\lambda = 337$ нм должна быть идентифицирована как суперпозиция переходов (C $^3\Pi_u \rightarrow$ B $^3\Pi_g$) молекулы N $_2$ и ($^3\Pi_u \rightarrow ^3\Sigma_g^-$) фрагмента NCN. Полоса при $\lambda = 326,8$ нм может быть образована фрагментами CN $^+$ и NCN ($\Delta^2 \rightarrow ^2\Pi$), однако вклад каждого из них пока не определен. По этой причине интерпретация данной полосы, равно как и полосы с $\lambda = 355,5$ нм, носит предварительный характер. Мы интерпретируем, что излучение в диапазонах длин волн от 329,7 до 341,5 нм и от 410,3 до 419,7 нм в виде широких полос отображает соот-

ветственно флуоресценцию и фосфоресценцию молекул гуанина. Подтверждением нашего утверждения являются данные работы [7], где изучалась фотолюминесценция в растворе гуанина.

Гуанин и аденин являются производными пурина, поэтому вполне логично сравнивать их спектры люминесценции в схожих физических условиях. Спектр люминесценции аденина, инициированный электронным ударом, впервые был получен в нашей более ранней работе [2] в условиях пересекающихся электронного и молекулярного пучков при энергии электронов 100 эВ. Авторами настоящего исследования также была проведена идентификация полученного спектра. Сравнительный анализ указывает на общее сходство спектров гуанина и аденина. В частности, в спектрах люминесценции обоих пуриновых оснований обнаружены полосы при $\lambda = 307,2$; 337; 355,3; 388,2; 434,1 нм. Целесообразно также сопоставить оптический спектр гуанина с его масс-спектром [5, 15, 16] (рис. 2).

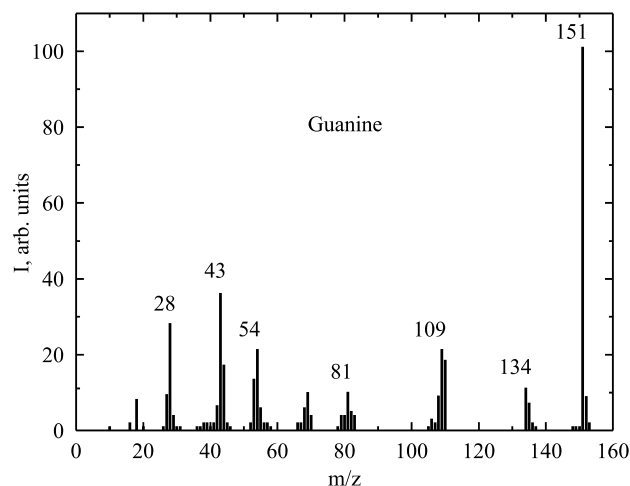


Рис. 2. Масс-спектр молекул гуанина при энергии электронов 95 эВ [5].

Прежде всего, такое сравнение является вспомогательным шагом в достаточно сложной идентификации спектра гуанина. Проведенный анализ показывает, что большинство полос принадлежит нейтральным фрагментам. Полосы при $\lambda = 326,5$ и 337 нм указывают на свечение ионизированных фрагментов. Мы определили, что порог возбуждения полосы при $\lambda = 326,5$ нм составляет 12,4 эВ. Мы можем сложить энергию этой спектральной полосы, выраженную в эВ, и потенциал ионизации гуанина $8,3 \pm 0,2$ эВ [5]. В результате получаем значение $12,1 \pm 0,2$ эВ, что в пределах погрешностей совпадает с энергией возбуждения данной полосы.

Следовательно, полосу при $\lambda = 326,5$ нм можно рассматривать как излучение возбужденного молекулярного иона гуанина. По этой

причине неудивительно, что оптическая функция возбуждения полосы при $\lambda_m = 326,5$ нм очень похожа на функцию ионизации гуанина (рис. 3).

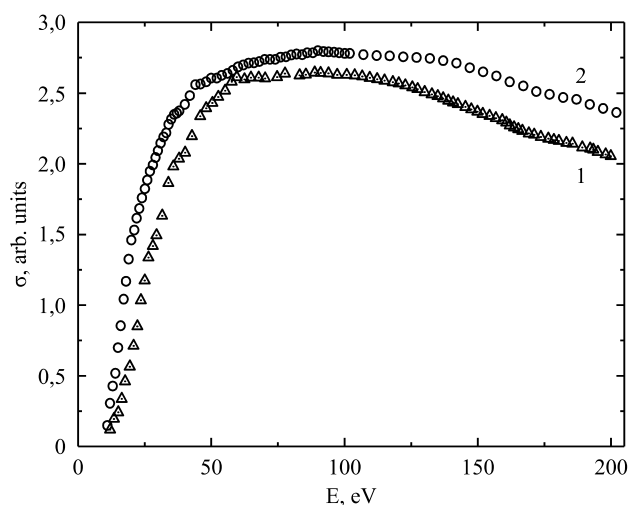


Рис. 3. Оптическая функция возбуждения спектральной полосы при $\lambda = 326,5$ нм (1) и функция ионизации (2) гуанина [5].

Очень важно обратить внимание на линию $m/z = 135$ в масс-спектре гуанина. Эта линия есть не что иное, как молекулярный ион изомера аденина, образовавшийся в процессе фрагментации молекулярного иона гуанина на заряженный фрагмент C_5H_5 (молекулярный ион аденина!) и нейтральный атом кислорода. При этом образовавшийся атом кислорода может находиться в возбужденном состоянии и, следовательно, испускает фотон с соответствующей частотой. Действительно, в спектре гуанина есть линия, которая по длине волны принадлежит атому кислорода $\lambda = 398$ нм [12]. Соответственно, гуанин может превращаться в молекулярный ион аденина при неупругом взаимодействии. Другими словами, происходит явление трансмутации азотистого основания. Радиобиологическое значение этого явления отмечено в работах [13, 14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Взаимодействие медленных вторичных электронов с газофазными молекулами гуанина сопровождается появлением сложных спектров люминесценции в диапазоне 250–500 нм, что свидетельствует об интенсивной фрагментации молекул. Спектры люминесценции гуанина формируются в результате процессов диссоциативного возбуждения с ионизацией, диссоциативного возбуждения молекул, возбуждения электронных уровней исходной молекулы. Экспериментально установлено, что под воздействием низкоэнергетических электронов в биоструктурах образуется значительное количество атомов водорода. Обсуждается

явление трансмутации азотистого основания гуанина. Полученные данные можно использовать для оценки радиационных изменений в молекулах ДНК и РНК при внутреннем β -облучении биологических объектов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sukhoviya, M.I., Slavik, V.N., Shafranyosh, I.I. and Shimon, L.L., Interaction of nucleic acid bases molecules with low-energy electrons, *Biopolym. Cell*, 1991, vol. 7, no. 6, p. 77.
<https://doi.org/10.7124/bc.000302>
2. Sukhoviya, M.I., Voshchepinec, E.I., Shafranyosh, M.I. and Shimon, L.L., Electron-impact excitation and ionization of the adenine, *Biopolym. Cell*, 1996, vol. 12, no. 3, p. 97.
<https://doi.org/10.7124/bc.000433>
3. Shafranyosh, I.I. and Sukhoviya, M.I., Electron impact excitation of gas-phase thymine molecules, *Opt. Spectr.*, 2007, vol. 102, no. 4, p. 553.
<https://doi.org/10.1134/S0030400X07040042>
4. Shafranyosh, I.I. and Sukhoviya, M.I., Inelastic collisions of the uracil molecules with electrons, *J. Chem. Phys.*, 2012, vol. 137, no. 18, art. ID 184303.
<https://doi.org/10.1063/1.4765307>
5. Minaev, B.F., Shafranyosh, M.I., Svida, Yu.Yu., Sukhoviya, M.I., et al., Fragmentation of the adenine and guanine molecules induced by electron collisions, *J. Chem. Phys.*, 2014, vol. 140, no. 17, art. ID 175101.
<https://doi.org/10.1063/1.4871881>
6. Tiessen, C.J., Trocchi, J.A., Hein, J.D., Dech, J., et al., VUV study of electron impact dissociative excitation of thymine, *J. Phys. B.*, 2016, vol. 49, no. 12, art. ID 125204.
<https://doi.org/10.1088/0953-4075/49/12/125204>
7. Longworth, J.W., Rahn, R.O. and Shulman, R.G., A theoretical investigation of the physical reason for the very different luminescence properties of the two isomers adenine and 2-aminopurine, *J. Chem. Phys.*, 1966, vol. 45, no. 8, p. 2930.
8. Vinogradov, I.P., Zemskikh, V. and Dodonova, N.Ya., Absorption spectra of nucleic acid bases (110–300 nm) and their luminescence excited in VUV spectral region, *Opt. Spectr.*, 1974, vol. 34, p. 596.
9. Huber, K.P., Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of diatomic molecules*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1979.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0961-2>
10. Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure. III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, New Jersey: Van Nostrand, 1966.
11. Pearse, R.W. and Gaydon, A.G., *The Identification of Molecular Spectra*. London, New York: Chapman and Hall, 1963.

12. Striganov, A.R. and Sventitskii, N.S., *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms*. Moscow: Atomizdat, 1966.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4757-6610-3>
13. Knowles, P.J., Werner, H.J., Hay, P.J. and Cartwright, D.C., The $A2\Pi-X2\Sigma^+$ red and $B2\Sigma^+-X2\Sigma^+$ violet systems of the CN radical: Accurate multireference configuration interaction calculations of the radiative transition probabilities, *J. Chem. Phys.*, 1988, vol. 89, p. 7334.
<https://doi.org/10.1063/1.455264>
14. Sukhoviya, M.I., Birdus, S.E., Shafranyosh, M.I., Svida, Yu.Yu., et al., Molecular mechanisms of influence of slow electrons on biological structures, *Biophys. Bull.*, 2019, vol. 42. p. 68.
<https://doi.org/10.26565/2075-3810-2019-42-06>
15. Plekan, O., Feyer, V., Richte, R., Coreno, M., et al., Photofragmentation of guanine, cytosine, leucine and methionine, *J. Chem. Phys.*, 2007, vol. 334, nos. 1–3, p. 53.
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2007.02.013>
16. Zavilopulo, A.N., Shpenik, O.B. and Agafonova, A.S., Electron impact ionization of gas-phase guanine near the threshold, *J. Phys. B.*, 2009, vol. 42, art. ID 025101.
<https://doi.org/10.1088/0953-4075/42/2/025101>

Summary

The emission spectrum of separated guanine molecules are obtained within a wavelength range of 250–500 nm under the excitation by a low energy electrons beam. Nineteen spectral lines and bands were observed in the spectrum at the 100 eV energy beam. It has been shown that the processes of dissociative excitation of molecules, dissociative excitation with ionization and the primary excitation of the guanine electronic levels induce the guanine radiation spectra. The biophysical implications of the results obtained are discussed.

Keywords: electron beam, vapor-filled cell, guanine, spectra, spectral bands, fragments