
ДОСЛІДЖЕННЯ СИСТЕМИ ОРГАНІЧНИЙ БАРВНИК–ЛІПІД МЕТОДОМ ІОННО-ФОТОННОЇ СПЕКТРОМЕТРІЇ

С.С. АЛІМОВ,¹ І.О. АФАНАСЬЄВА,¹ В.В. БОБКОВ,¹ С.П. ГОКОВ,²
В.В. ГРИЦИНА,¹ Д.І. ШЕВЧЕНКО¹

¹Національний університет ім. В.Н. Каразіна

(Просп. Курчатова, 31, Харків 61108; e-mail: bobkov@univer.kharkov.ua, afaninna@i.ua)

²ІНЦ “Харківський фізико-технічний інститут” НАН України

(Вул. Академічна, 1, Харків 61108)

УДК 535.333, 537.534.8
©2011

Проведено дослідження спектрального складу, квантового виходу і просторового розподілу випромінювання збуджених частинок, що покидають поверхню системи органічний барвник–ліпід, під час бомбардування іонами аргону. Встановлено, що наявність у мішені ліпідів змінює кількість збуджених частинок, що покидають поверхню, відносно чистого барвника. На основі отриманих результатів зроблено висновки щодо механізму впливу ліпідів на вихід збуджених частинок.

1. Вступ

В останні десятиріччя широкий розвиток отримали дослідження процесів, що протікають при взаємодії іонів середніх енергій з поверхнею твердих тіл [1]. Серед них важливе місце займають дослідження явища іонно-фотонної емісії (ІФЕ), яке полягає у вибиванні збуджених частинок з подальшим випромінюванням ними фотонів. Зв'язано це з тим, що тільки в цих дослідженнях можна одночасно отримати інформацію про природу частинок, які покидають поверхню, про їх кінетичну енергію, а також визначити характер розподілу частинок за збудженими станами. При цьому, чим складніше досліджувана мішень, тим більше число різних процесів приводить до утворення збуджених частинок.

Останніми роками широкий розвиток отримало використання біосенсорів – пристроїв для аналізу та переробки інформації на базі біомолекулярних структур. Біосенсори – це аналітичні пристрої, що використовують біологічні матеріали для “розпізнавання” пев-

них молекул. До складу біосенсорів входять ліпіди, білки, індикаторні барвники, які є базовою основою або активними розпізнавальними елементами [2]. Для визначення процесів, які протікають між елементами, що входять до складу біосенсорів, використовуються різні методи аналізу [3]. Одним із перспективних методів дослідження є іонно-фотонна спектроскопія (ІФС), що ґрунтується на явищі ІФЕ.

У даній статті представлено результати дослідження основних параметрів ІФЕ (спектральний склад, квантовий вихід і просторовий розподіл випромінювання збуджених частинок, що покидають поверхню), проведеного з метою з'ясування процесів, в яких формуються збуджені частинки при іонному бомбардуванні органічних систем. Дана робота є продовженням [4].

2. Метод експерименту

Під час вивчення складних органічних систем за допомогою іонних пучків дуже важливим є хімічне оточення молекул у мішені [1]. Внаслідок цього, необхідно враховувати спосіб приготування мішеней досліджуваних органічних систем. У даній роботі використовувалися два типи мішеней, виготовлених з барвників та ліпідів: 1) мішень-таблетка з порошку відповідного барвника, спресованого за допомогою спеціальної прес-форми, без будь-яких домішок; 2) насичені спиртові розчини барвників, ліпідів, а також їх суміші, нанесені на поверхню пористого графіту і висушені у вакуумі.

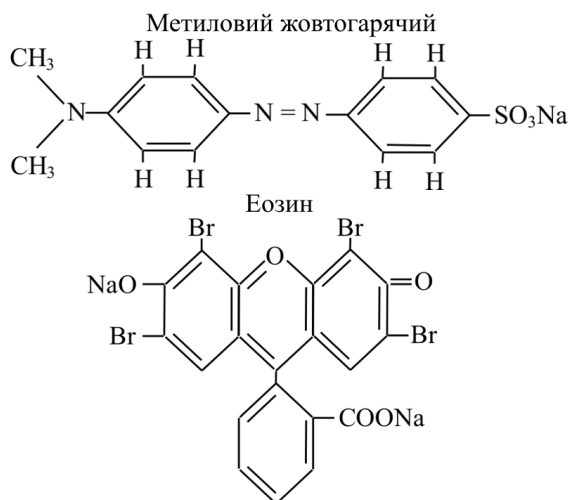


Рис. 1. Структурні формули барвників

Бомбардування проводилося іонами Ar^+ з енергією 20 кеВ і густиною струму $5\text{--}10 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$. Мішень розташовували таким чином, що реєструвалося сумарне випромінювання як поверхні мішені, так і ореола світіння над нею. Спектри випромінювання в області довжин хвиль $250\text{--}800 \text{ нм}$ записувалися за допомогою фотоелектричної системи реєстрації, яка працювала у режимі рахунку фотонів.

У ролі мішеней було вибрано барвники, до складу яких входять атоми лужних металів: метиловий жовтогарячий (МЖ) – атом Na і еозин (ЕО) – атом Na або K. Вибір ґрунтувався на тому, що, згідно зі структурними формулами цих барвників, атом лужного металу приєднується до молекул барвника різними способами [5]. У барвнику МЖ атом Na приєднується через сульфідну групу SO_3 ; у барвнику ЕО атоми Na (або K) приєднуються до одного з атомів вуглецю через атом кисню і до іншого атома вуглецю через групу COO (рис. 1).

Як відомо із роботи [6], ліпіди – це з'єднання біологічної природи, які розчиняються в неполярних розчинниках і не розчиняються у воді: жири, жиророзчинні вітаміни, стероїди та ін. У даній роботі було досліджено холестерин (Хол), кортизон (Кор) і прогестерон (Пр), які відносяться до класу стероїдів. Особливістю стероїдів є те, що вони мають однаковий вуглеводний скелет. Для визначення стероїдів використовується нумерація атомів вуглецю в певному порядку [7]. При цьому гідроксильна група OH в Хол приєднується до атома вуглецю у положенні 3, в Кор – у положенні 17, а в Пр вона відсутня (рис. 2).

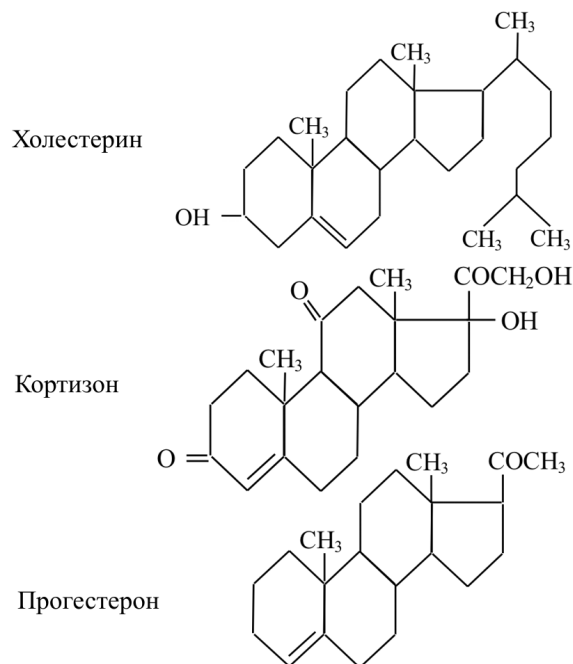


Рис. 2. Структурні формули ліпідів

3. Експериментальні результати

3.1. Спектральний склад та квантовий вихід випромінювання

У результаті проведених досліджень показано, що для всіх типів мішеней барвників спостерігається випромінювання молекули CH (λ 431,2 нм, Q -кант переходу $^2\Delta \rightarrow ^2\Pi$ і λ 387, R -кант переходу $^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi$), збуджених атомів водню (емісії $\lambda\lambda$ 410,1 нм H_δ ; 434,0 нм H_γ ; 486,1 нм H_β ; 656,2 нм H_α серії Бальмера). Також спостерігається низка ліній спектрів Na I і K I, випущених збудженими атомами натрію і калію, які входять до складу відповідних барвників. Найінтенсивнішими серед них є резонансні дублети $\lambda\lambda$ 588,9, 589,6 нм Na I та $\lambda\lambda$ 766,4, 769,8 нм K I.

Для основних спектральних емісій було визначено квантовий вихід випромінювання γ_λ – число фотонів досліджуваної емісії, що приходить на один падаючий іон (див. таблицю) [8]. У дужках подано відносні значення γ_λ (у порівнянні з квантовим виходом молекули CH). З таблиці видно, що найбільш чутливими до типу мішені є резонансні дублети $\lambda\lambda$ 588,9; 589,6 нм спектра Na I і $\lambda\lambda$ 766,4 і 769,8 нм K I. Найбільше значення γ_λ для них спостерігається при бомбардуванні мішеней-таблеток. Для осадів насичених спиртових розчинів досліджених барвників значення γ_λ відповідних емісій зменшуються, що, імовірно, пов'я-

Квантовий вихід випромінювання для емісій основних спектральних ліній

Мішень	$\gamma_\lambda \cdot 10^6$, фотон/іон				
	СН, 431,2 нм	H α , 656,2 нм	H β , 486,1 нм	Na I, 588,9 нм	K I, 766,4 нм
МЖ, таблетка	5,5 (1)	33 (6)	3,3 (0,6)	1150 (210)	–
МЖ, спирт. розчин	1,7 (1)	15 (8,9)	0,7 (0,4)	500 (294)	–
МЖ + Хол, спирт. розчин	3,3 (1)	22 (6,8)	1,5 (0,45)	1,8 (0,5)	–
МЖ + Кор, спирт. розчин	7,8 (1)	62 (7,9)	3,0 (0,4)	770 (99)	–
МЖ + Пр, спирт. розчин	8,4 (1)	68 (8,1)	3 (0,4)	210 (25)	–
ЕО, таблетка	4,4 (1)	22 (4,9)	1,6 (0,4)	1020 (233)	890 (202)
ЕО, спирт. розчин	3,3 (1)	15 (4,6)	1,2 (0,4)	650 (196)	690 (209)
ЕО + Хол, спирт. розчин	3,3 (1)	16,5 (5,0)	1,5 (0,45)	47 (14,2)	47 (14,2)
ЕО + Кор, спирт. розчин	5,5 (1)	28 (5,1)	1,7 (0,3)	1150 (209)	800 (145)
ЕО + Пр, спирт. розчин	5,3 (1)	39 (7,4)	2,2 (0,4)	650 (130)	520 (98)
Хол, спирт. розчин	1,7 (1)	8,9 (5,2)	0,5 (0,3)	–	–
Кор, спирт. розчин	2,7 (1)	15 (5,5)	0,9 (0,3)	–	–
Пр, спирт. розчин	3,3 (1)	28 (8,5)	1,6 (0,5)	–	–

зано зі ступенем розчинності кожного з барвників в етиловому спирті.

Найцікавішими є дані відносно впливу ліпідів на вихід збуджених частинок. Для резонансних дублетів атомів Na і K, у порівнянні з осадом спиртового розчину чистого барвника, для системи барвник-Хол спостерігається значне, але різне для різних барвників зменшення γ_λ ; для суміші барвник-Кор значення γ_λ збільшуються, а у випадку суміші барвників з Пр спостерігається деяке зменшення значення γ_λ відносно осаду спиртового розчину чистих барвників. Зіставлення значень γ_λ спектральних ліній для збуджених атомів водню (H α , H β) і молекули СН показує, що, незважаючи на те, що їх відносні квантові виходи практично однакові, спостерігаються деякі відмінності в абсолютних значеннях. Як і у випадку атомів лужних металів, перехід від мішені-таблетки до осаду спиртового розчину приводить до зменшення γ_λ усіх емісій. Наявність у мішені ліпідів у порядку Хол, Кор, Пр приводить до незначного збільшення значень γ_λ .

3.2. Кількість вибитих збуджених частинок

З даних щодо γ_λ було визначено кількість вибитих збуджених частинок різного типу (СН, H, Na, K). Згідно з [9] кількість частинок N_i , збуджених на рівень i , пов'язана зі значенням γ_{ik} співвідношенням

$$N_i = \frac{\gamma_{ik}}{A_{ik}\tau_i}, \quad (1)$$

де $i \rightarrow k$ – перехід, який зумовлює випромінювання лінії λ , що досліджується; A_{ik} – імовірність переходу; τ_i

– час життя рівня i . Це дозволяє з отриманих значень γ_λ визначити кількість частинок, збуджених на i -й рівень. Для ліній спектрів Na I та K I основний внесок у випромінювання вносять резонансні дублети, тобто $N_{(Na^*)} = \sum \gamma_{\lambda_{RNa}}$; $N_{(K^*)} = \sum \gamma_{\lambda_{RK}}$, оскільки для них $\tau_i = \frac{1}{A_{ik}}$.

У випадку водню у роботі спостерігалися переходи $3 \rightarrow 2(H_\alpha)$; $4 \rightarrow 2(H_\beta)$ та $5 \rightarrow 2(H_\gamma)$, де 2, 3, 4, 5 – головні квантові числа. Для того щоб оцінити заселеність самого нижчого рівня збудження атома водню $2p^2P^0$, перехід з якого $2 \rightarrow 1$, приводить до випромінювання лінії L_α , яка розташована в ультрафіолетовій області спектра і у експерименті не спостерігається, було побудовано залежності $\ln \gamma_\lambda = f(n)$. Для значень $n = 3, 4$ і 5 $f(n)$ є пряма, з якої методом екстраполяції можливо оцінити значення γ_λ для $n=2$. Потім, згідно з формулою (1), було розраховано значення N_2, N_3, N_4, N_5 . Їх сума дає практично повне число збуджених атомів водню.

Для радикала СН спостерігалася полоса, яка має широкий Q-кант з фіолетовим відтіненням і R-гілку з широко розгалуженою структурою. У роботі визначалося значення γ_λ у максимумі Q-канта. Аналіз спектрів показав, що γ_{λ_m} максимуму становить десятку частину $\sum \gamma_\lambda$ усієї полоси, і тоді $N_{CH} = 10\gamma_{\lambda_m}$.

Встановлено, що найбільша кількість частинок, вибитих з мішеней чистих барвників, приходить на збуджені атоми Na і K. Їх кількість становить декілька одиниць на 10^{-3} ат/іон, залежно від типу барвника і мішені. Для суміші барвник-холестерин кількість збуджених атомів Na і K зменшується на два порядки порівняно з спиртовим розчином чистого барвника. Для суміші барвника з Кор і Пр істотної зміни

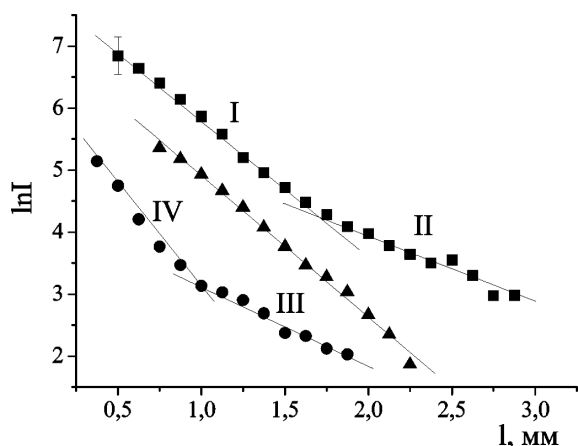


Рис. 3. Залежність інтенсивності резонансного дублета атома Na від відстані до поверхні мішені: ■ – мішень-таблетка ЕО, ▲ – осад спиртового розчину ЕО, ● – осад спиртового розчину суміші ЕО з холестерином

кількості вибитих збуджених атомів відносно осаду спиртового розчину чистого барвника не спостерігається. Кількість вибитих атомів Н знаходиться у межах 10^{-3} – 0^{-5} ат/іон і істотно залежить від типу мішені. Кількість вибитих молекул СН становить декілька одиниць на 10^{-5} молекул/іон для всіх типів мішеней.

3.3. Просторовий розподіл випромінювання

Для оцінки кінетичної енергії вибитих збуджених частинок у роботі використано метод, який ґрунтується на вимірюванні просторової протяжності ореола світіння. Інтенсивність досліджуваної спектральної лінії визначається за формулою

$$I = A_{ik} N_i h \nu_{ik}, \quad (2)$$

де ν_{ik} – частота випромінювання, яке супроводжує перехід $i \rightarrow k$, h – стала Планка. На відстанях $> 10 \text{ \AA}$ збуджені частинки можна вважати вільними і зміна заселеності верхнього збудженого стану за час t визначається тільки законом спонтанного випромінювання [6]:

$$N_i = N_{0i} \exp(-t/\tau_i), \quad (3)$$

де N_{0i} – заселеність досліджуваного рівня при $t = 0$. Якщо підставити отриману формулу у вираз (2) і врахувати, що $t = l/v$, то отримаємо залежність інтенсивності випромінювання від l :

$$I(l) \approx \exp\left(-\frac{l}{v_{\perp}^*}\right), \quad (4)$$

де v_{\perp}^* – нормальна складова ефективної швидкості групи відлітаючих частинок, l – відстань від поверхні мішені. Якщо збуджені частинки належать тільки до однієї швидкісної групи, то залежність $\ln I(l)$ буде прямолінійною і, знаючи τ_i , можна за тангенсом кута нахилу цієї залежності визначити v_{\perp}^* та енергію частинок E_k , що відлітають від поверхні твердого тіла. Далеко не завжди залежність $\ln I(l)$ можна апроксимувати однією прямою. Є випадки, коли збуджені частинки належать декільком групам з різними швидкостями. У зв'язку з тим, що на різній відстані від поверхні мішені різні групи частинок даватимуть різний внесок у випромінювання ореола, графік залежності $\ln I(l)$ буде мати декілька прямолінійних ділянок з перехідними областями між ними. За тангенсами кутів нахилу цих ділянок можна визначити v_{\perp}^* та E_k для кожної з груп.

В експерименті визначалась кількість збуджених частинок N_i , що відповідні за випромінювання досліджуваної лінії, відносно відстані від поверхні мішені l . Згідно з (2) кількість частинок, збуджених на рівень i , пропорційна інтенсивності досліджуваної лінії I_{ik} . Це дозволило отримати залежність $I_{ik} = f(l)$ та зробити оцінку швидкості відлітаючих від поверхні збуджених частинок.

Аналіз просторового розподілу випромінювання збуджених атомів Na показав, що при дослідженні мішеней-таблеток барвників МЖ і ЕО спостерігається випромінювання вибитих збуджених атомів Na, які відносяться до двох швидкісних груп (рис.3, квадрати): перша, з кінетичною енергією 60–150 еВ (ділянка I), і друга, з кінетичною енергією 300–900 еВ (ділянка II). Атоми Na, вибиті з осаду спиртового розчину чистого барвника, належать до однієї швидкісної групи з $E_k \sim 150$ еВ (рис. 3, трикутники). Для суміші кожного барвника з Хол (рис. 3, кружечки), крім високоенергетичної групи частинок (ділянка III), з'являється група дуже повільних частинок з кінетичною енергією 20–40 еВ (ділянка IV). Для суміші барвників з Кор і Пр спостерігається такий же просторовий розподіл, як і для осаду спиртового розчину самого барвника. Оцінка кінетичної енергії вибитих збуджених атомів водню і молекул СН показала, що енергія цих частинок не залежить від типу мішені. Атоми водню вибиваються з кінетичною енергією ~ 20 еВ. Кінетична енергія молекул СН менша за 1 еВ.

Наявність різних швидкісних груп вибитих частинок свідчить про існування різних процесів утворення цих частинок [4]. Малі значення кінетичної енергії 1–50 еВ свідчать про утворення збудженої частинки при розвалі складного комплексу. Високі значення кі-

нетичної енергії пов'язані з такими процесами вибивання атомів лужних металів, як пряме вибивання ($E_k \sim 300-900$ eV) та каскадні зіткнення ($E_k \sim 150$ eV). Відсутність групи частинок, вибитих з осаду спиртового розчину чистого барвника внаслідок процесу прямого вибивання, може бути пов'язана зі зменшенням інтенсивності відповідної лінії або з особливістю самої мішені.

4. Обговорення результатів

Узагальнюючи отримані результати можна висунути таку гіпотезу щодо механізму взаємодії досліджених барвників з ліпідами.

При розчиненні барвників в етиловому спирті відбувається їх дисоціація на іони: негативно заряджений остов барвника і позитивно заряджений іон металу [10]. Ступінь дисоціації залежить як від властивостей барвника, зокрема його структурної формули, так і від властивостей розчинника. При взаємодії барвника з ліпідом може відбуватися об'єднання атома металу з молекулою ліпиду, але це значно залежить від наявності і місцезнаходження полярної групи ОН у ліпіді.

У випадку Хол, де група ОН розташована біля третього атома вуглецю, імовірно, відбувається оточення атома металу молекулами Хол, що зменшує імовірність каскадного вибиття атомів металу, хоч деяка кількість атомів металу може бути вибита у процесі прямих зіткнень. Внаслідок цього зменшується значення γ_λ емісій атомів Na та K, а отже, і кількість вибитих атомів. Наявність групи атомів з малою кінетичною енергією (20–40 eV) дозволяє зробити припущення щодо можливого розвалу комплексу атом металу-Хол при попаданні в нього іона Ag^+ . В Кор група ОН розміщується біля 16 атома вуглецю, що дає значні зміни в значеннях γ_λ . Водночас, наявність у Кор дуже активної групи $COCH_2OH$ може приводити до збільшення ступеня дисоціації барвника у спиртовому розчині. Як результат, зростає вихід збуджених атомів лужних металів у порівнянні з сумішами барвників з іншими ліпідами. Пр взагалі не має у структурній формулі групи ОН і для суміші барвник-Пр не спостерігається ніяких відмінностей порівняно з випадком бомбардування спиртового розчину самого барвника.

5. Висновки

Методом іонно-фотонної спектроскопії проведено дослідження спектрального складу, квантового виходу

і просторового розподілу випромінювання збуджених частинок, що покидають поверхню мішені (органічних барвників, до складу яких входять атоми лужних металів, ліпідів та їх суміші) при бомбардуванні іонами аргону.

Встановлено, що для всіх типів досліджених мішеней спостерігається випромінювання збуджених атомів водню (серія Бальмера) і молекулярні смуги радикала СН. Якщо до складу органічної системи входить барвник, то спостерігається низка ліній спектрів атомів лужних металів (Na I і K I).

Для всіх спостережуваних емісій визначено значення квантового виходу випромінювання і кількість вибитих збуджених атомів H, молекули СН, а також атомів лужних металів (Na і K). Встановлено, що наявність у мішені холестерину суттєво зменшує вихід збуджених атомів Na і K.

Проведено аналіз просторового розподілу випромінювання збуджених атомів Na. Для всіх мішеней визначено кінетичну енергію збуджених частинок, що відлітають від поверхні. Різні значення кінетичної енергії свідчать про наявність двох типів утворення збуджених частинок: розвал складної молекули (повільні частинки); серія каскадних зіткнень або пряме вибивання первинним іоном (швидкі частинки).

На основі отриманих даних запропоновано гіпотезу щодо механізму взаємодії досліджених барвників з ліпідами та впливу ліпідів на вихід і енергію збуджених частинок.

1. *Распыление под действием бомбардировки частицами. Вып. III*, под ред. Р. Бериша, К. Виттмака (Мир, Москва, 1998).
2. С.Д. Варфоломеев, Соросовский образовательный журнал **1**, 45 (1997).
3. J.S. Colligon, Ion Surface Interactions **2**, 10 (2009).
4. І.О. Афанасьєва, В.В. Бобков, С.П. Гоков та ін., УФЖ **55**, 539 (2010).
5. И.Т. Горонковский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч, *Краткий справочник по химии* (Наукова думка, Киев, 1987).
6. Дж. Бэйли, Д. Оллис, *Основы биохимической инженерии. Том I* (Мир, Москва, 1989).
7. Н.К. Кочетков, И.В. Торгов, М.М. Ботвиник, *Химия природных соединений (углеводы, нуклеотиды, стероиды, белки)* (АН СССР, Москва, 1960).

8. В.В. Грицина, А.Г. Коваль, В.Т. Коппе та ін., Опт. и спектр. **78**, 212 (1995).
9. Э.В. Шпольский, *Атомная физика. Том II* (Наука, Москва, 1951).
10. A.R. Monahan and D.F. Blossey, J. Phys. Chem. **74**, 4014 (1970).

Одержано 26.05.10

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ
ОРГАНИЧЕСКИЙ КРАСИТЕЛЬ–ЛИПИД
МЕТОДОМ ИОННО-ФОТОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

*С.С. Алимов, И.А. Афанасьева, В.В. Бобков,
С.П. Гокков, В.В. Грицына, Д.И. Шевченко*

Резюме

Проведены исследования спектрального состава, квантового выхода и пространственного распределения излучения возбужденных частиц, отлетающих от поверхности системы органический краситель–липид, при бомбардировке ионами аргона. Установлено, что наличие в мишени липидов изменяет количество отлетающих возбужденных частиц относительно чистого красителя. На основе полученных результатов сделаны выво-

ды о механизмах влияния липидов на выход возбужденных частиц.

ION-PHOTON SPECTROMETRY STUDY
OF THE ORGANIC DYE-LIPID SYSTEM

*S.S. Alimov¹, I.A. Afanas'eva¹, V.V. Bobkov¹,
S.P. Gokkov², V.V. Gritsyna¹, D.I. Shevchenko¹*

¹V.N. Karazin Kharkiv National University
(31, Furchatov Ave., Kharkiv 61108, Ukraine;
e-mail: bobkov@univer.kharkov.ua, afaninna@i.ua)

²National Science Centre
"Kharkiv Institute of Physics and Technology",
Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(1, Academichna Str., Kharkiv 61108, Ukraine)

Summary

The spectral composition, quantum yield, and spatial distribution of excited particles emitted from the surface of the organic dye-lipid system bombarded with argon ions have been studied. The presence of lipids in a target was found to change the number of excited particles emitted from the surface in comparison with the case of pure dye. On the basis of the data obtained, a mechanism of influence of lipids on the excited particle yield has been proposed.