

Исследование органических систем методом ионно-фотонной спектроскопии

И.А.Афанасьева, В.В.Бобков, В.В.Грицына, Д.И.Шевченко

Проведены исследования спектрального состава, квантового выхода и пространственного распределения интенсивности излучения возбужденных частиц, вылетающих с поверхности при бомбардировке ионами Ar^+ ряда органических красителей и их смесей с липидами. Продемонстрировано существенное влияние способа приготовления мишени из органических соединений на выход возбужденных частиц. Установлены процессы, приводящие к формированию возбужденных частиц при ионной бомбардировке сложных органических систем. Предложена модель взаимодействия липидов с органическими красителями.

Ключевые слова: ионно-фотонная эмиссия, возбужденные частицы, спектральный состав, эмиссионные спектры, квантовый выход излучения, органические красители.

1. Введение

В последнее десятилетие широкое развитие получили исследования, объединяющие довольно далекие друг от друга области науки – электронику и биохимию. Их симбиоз стимулировал появление нового направления науки – биоэлектроники (молекулярной электроники) [1]. Одним из методов исследований в области биоэлектроники является метод фотодинамической терапии [2], основанный на локальной активации накопившегося в опухоли фотосенсибилизатора (ФС) видимым красным светом, что приводит к развитию фотохимической реакции, разрушающей опухолевые клетки. В качестве ФС применяются органические красители. Однако до сих пор не найден «оптимальный» ФС, который бы полностью отвечал требованиям, предъявляемым к препаратам данной группы [3]. Механизм фотодинамической терапии сложен и не до конца изучен [3]. Вследствие этого исследование процессов, происходящих в возбужденных молекулах ФС, а также процессов растворения ФС в растворителях и механизмов взаимодействия ФС с липидами является актуальной задачей. Для ее решения необходимо развитие высокочувствительных количественных и полуквантитативных методов диагностики органических структур на атомно-молекулярном уровне.

Наиболее распространенными методами такой диагностики являются методы, с помощью которых проводится зондирование поверхности ионами со средними энергиями 20–40 кэВ [4–6]. Среди них важное место занимают исследования процесса ионно-фотонной эмиссии (ИФЭ), который заключается в выбивании возбужденных частиц с последующим излучением ими фотонов. На основе ИФЭ разработан метод ионно-фотонной спектроскопии (ИФС), который позволяет одновременно получать информацию

о природе и количестве распыленных возбужденных частиц и об их кинетической энергии, а также определять характер распределения частиц по возбужденным состояниям.

В данной работе представлены результаты исследования основных характеристик ИФЭ (спектральный состав, квантовый выход и пространственное распределение интенсивности излучения возбужденных частиц, вылетающих с поверхности), проведенного с целью более глубокого понимания процессов, протекающих в сложных органических системах при взаимодействии пучков заряженных частиц с их поверхностью, а также для получения информации, необходимой для разработки специализированных методов анализа органических структур.

2. Экспериментальная установка

Исследования проводились на экспериментальной установке, описанной в [7]. Источник ионов позволял получать пучок ионов аргона с энергией 20 кэВ и плотностью тока 10–20 мкА/см². Мишень размещалась в камере так, что угол падения пучка ионов составлял 45° относительно нормали к поверхности мишени. Такое расположение мишени обеспечивало близкое к максимальному количество частиц, выбиваемых из мишени. Давление в камере было равно $(1–2) \times 10^{-4}$ Па и не менялось при работе источника ионов. Излучение возбужденных частиц, выбитых с поверхности мишени пучком ионов, выводилось через окно камеры и с помощью ахроматической линзы фокусировалось на входную щель системы сбора и анализа излучения. Геометрия сбора излучения позволяла определять полное количество фотонов, испущенных частицами, покидающими поверхность в возбужденном состоянии. Спектры излучения в области длин волн 250–800 нм регистрировались фотоэлектрической системой, работающей в режиме счета фотонов.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

В работе исследовалась возможность применения метода ИФС для анализа процессов, протекающих в слож-

И.А.Афанасьева, В.В.Бобков, В.В.Грицына, Д.И.Шевченко. Харьковский национальный университет им. В.Н.Каразина, Украина, 61077 Харьков, пл. Свободы, 4; e-mail: afaninna@i.ua, bobkov@univer.kharkov.ua

ных органических системах. В качестве таких систем были выбраны красители, в структурной формуле которых содержатся атомы Br (бромтимоловый синий – БТС и бромфеноловый синий – БФС), атомы Cl (метиленовый синий – МС, родамин 6Ж – Р6Ж и нейтральный красный – НК) и атомы щелочных металлов (метиловый оранжевый – МО, эриохром черный – ЭЧ и эозин – ЭО).

Результаты многочисленных экспериментов с органическими объектами показывают, что на процессы их распыления значительное влияние оказывает химическое окружение молекулы в образце [4]. В связи с этим большое значение приобретает способ приготовления исследуемых образцов. В настоящее время используется ряд способов, которые можно разделить на две группы в зависимости от того, является получаемая мишень жидкой или твердой. Нами исследовались как жидкие, так и твердые мишени. В первом случае краситель растворялся в жидкой матрице – глицерине. Во втором случае либо из порошка красителя изготавливалась таблетка, либо насыщенный раствор красителя осаждался на подложку и высушивался.

Для достижения поставленных целей было проведено исследование основных характеристик ИФЭ. Для всех исследуемых образцов получены оптические спектры излучения возбужденных частиц и их пространственные распределения, из которых были определены спектральный состав и квантовый выход излучения, а также кинетическая энергия распыленных возбужденных частиц.

Изучение оптических спектров возбужденных частиц, выбитых с поверхности органических соединений, было начато с исследования жидких мишеней – насыщенных растворов органических красителей (БТС, БФС, НК, МГ, Р6Ж, МО, ЭЧ) в глицерине.

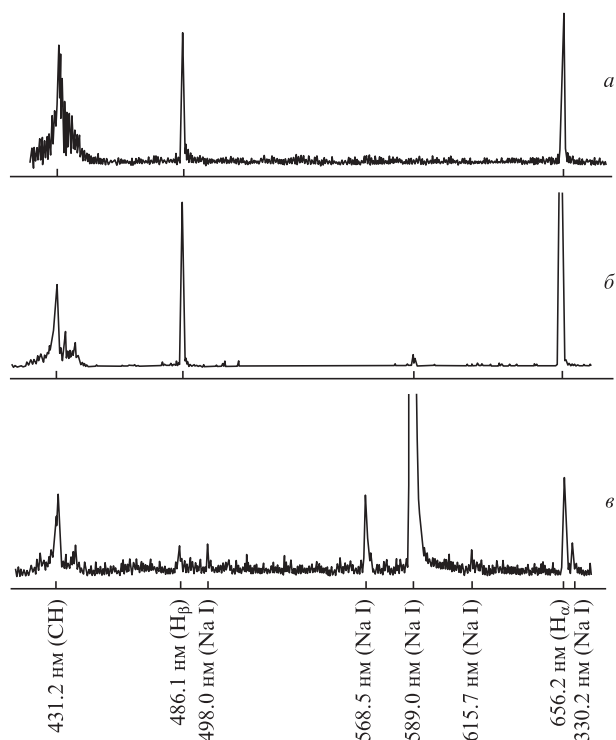


Рис.1. Спектры излучения возбужденных частиц, выбитых с поверхностей глицерина (а), раствора красителя МО в глицерине (б) и спрессованной таблетки МО (в). Линия с $\lambda = 330.2$ нм атома Na регистрируется во втором порядке дифракции дифракционной решетки спектрометра.

Табл.1. Относительный квантовый выход излучения возбужденных частиц для жидких мишеней.

| Мишень | γ_{λ} | | | |
|----------|--------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| | 430.9 нм (CH) | 656.2 нм (H α) | 486.1 нм (H β) | 588.9, 589.6 нм (Na I) |
| Глицерин | 1 (1.1) | 42.7 | 2.1 | – |
| БТС | 1 (4.5) | 41 | 1.2 | – |
| БФС | 1 (3.4) | 41 | 1.2 | – |
| НК | 1 (8.9) | 26.3 | 1.2 | 0.3 |
| МГ | 1 (2.4) | 42 | 1.3 | – |
| Р6Ж | 1 (3.6) | 40 | 1.1 | – |
| МО | 1 (10.6) | 45.3 | 2 | 0.4 |
| ЭЧ | 1 (11.9) | 44 | 1.75 | 0.5 |

Примечание: в скобках указаны коэффициенты перевода относительных значений квантового выхода в абсолютные в единицах 10^{-6} фот./ион.

На рис.1 показаны спектры излучения возбужденных частиц, выбитых с поверхностей глицерина и раствора красителя МО в глицерине. Для сравнения приведен спектр возбужденных частиц, выбитых с поверхности твердой мишени – спрессованной таблетки этого же красителя (рис.1,в).

Анализ полученных результатов показал, что в оптических спектрах излучения возбужденных частиц, распыленных с поверхности жидкой мишени, присутствуют линии излучения атома водорода (серия Бальмера), молекулярная полоса радикала СН и слабые линии спектра Na I (для красителей, в состав которых входят атомы Na). Для всех исследуемых мишеней был проведен расчет квантового выхода излучения γ_{λ} – числа фотонов на исследуемой длине волны, приходящихся на один падающий ион Ar^{+} .

В табл.1 приведены значения квантового выхода излучения для чистого глицерина и растворов красителей в глицерине относительно квантового выхода излучения радикала СН. Видно, что относительные квантовые выходы излучения возбужденных частиц, входящих в состав углеводородного остова красителя, для спектров излучения глицерина и растворов красителей в глицерине практически не различаются, хотя наличие красителя в глицерине изменяет абсолютные значения квантового выхода. Характерные линии излучения атомов Br и Cl, входящих в состав соответствующих красителей, не наблюдаются. Кроме того, как следует из рис.1,б и табл.1, даже в случае красителей МО и ЭЧ, в состав которых входят легко возбуждаемые атомы Na, линии спектра Na I в жидких мишенях практически не наблюдаются.

Подобие спектров излучения возбужденных частиц для растворов красителей в глицерине и глицерина можно объяснить следующим образом. При растворении в глицерине молекула красителя диссоциирует на заряженные части, которые окружаются молекулами глицерина, вследствие чего образуются мицеллы, экранирующие заряженную часть молекулы красителя, в частности атом натрия. В результате в спектре наблюдается излучение возбужденных частиц, выбитых из глицерина, а не атомов, входящих в состав красителя.

Таким образом, полученные результаты показали, что использование жидких мишеней для исследования сложных органических систем методом ИФС нецелесообразно.

Дальнейшие исследования проводились с твердыми мишенями, в частности с красителями, в состав которых входят атомы щелочных металлов, поскольку они легко возбуждаются и имеют богатый спектр в области регистрируемых в работе длин волн (см. линии Na I на рис.1,в).

Табл.2. Квантовый выход излучения возбужденных частиц для твердых мишеней.

| Краситель | Мишень | γ_{λ} (10^{-6} фот./ион) | | |
|-----------|----------------------------|--|---------------------------|--------------------------|
| | | 430.9 нм (СН) | 656.2 нм (H_{α}) | 486.1 нм (H_{β}) |
| МО | Таблетка | 5.5 | 33 | 3.3 |
| МО | Осадок водного раствора | 1.6 | 12 | 0.9 |
| МО | Осадок спиртового раствора | 1.7 | 15 | 0.7 |
| ЭО | Таблетка | 4.4 | 22 | 1.6 |
| ЭО | Осадок водного раствора | 4.8 | 22 | 1.6 |
| ЭО | Осадок спиртового раствора | 3.3 | 15 | 1.2 |
| ЭЧ | таблетка | 2.6 | 15.4 | 1.8 |
| ЭЧ | Осадок водного раствора | 3.1 | 17.8 | 1.1 |
| ЭЧ | Осадок спиртового раствора | 4.3 | 22.5 | 1.6 |

Исследовались два типа твердых мишеней: спрессованный порошок красителя и высушенные осадки насыщенных спиртового и водного растворов красителей. Показано, что для всех типов мишеней наблюдается излучение радикала СН с длинами волн $\lambda = 430.9$ нм (Q-конт перехода ${}^2\Delta - {}^2\Pi$) и 387.0 нм (R-конт перехода ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$), а также возбужденных атомов водорода с $\lambda = 410.1$ нм (H_{δ}), 434.0 нм (H_{γ}), 486.1 нм (H_{β}) и 656.2 нм (H_{α}) серии Бальмера. Кроме того, имеется ряд характерных линий спектров атомов Na и K, которые входят в состав соответствующих красителей. Наиболее интенсивными среди них являются резонансные дублеты: 588.9 и 589.6 нм (Na) и 766.4 и 769.8 нм (K). Для основных линий был определен квантовый выход излучения γ_{λ} (табл.2).

На рис.2 представлен квантовый выход излучения атомов щелочных металлов для различных типов мишеней. Видно, что наибольшее значение γ_{λ} наблюдается при бомбардировке мишеней-таблеток. Для осадков насыщенных спиртовых и водных растворов исследуемых красителей γ_{λ} уменьшается, причем для каждого красителя по-разному. Это можно объяснить следующим образом. При растворении красителей в растворителе происходит их диссоциация на ионы: отрицательно заряженный остов красителя и положительно заряженный ион металла [8]. Степень диссоциации зависит как от диэлектрической постоянной растворителя, которая для воды составляет 78.3 , а для спирта – 25.2 , так и от степени растворимости красителя в растворителе. Красители ЭЧ и МО растворимы в обоих растворителях [9, 10], поэтому на выход возбужденных частиц влияет только ионизационная способность растворителей, что подтверждается полученными резуль-

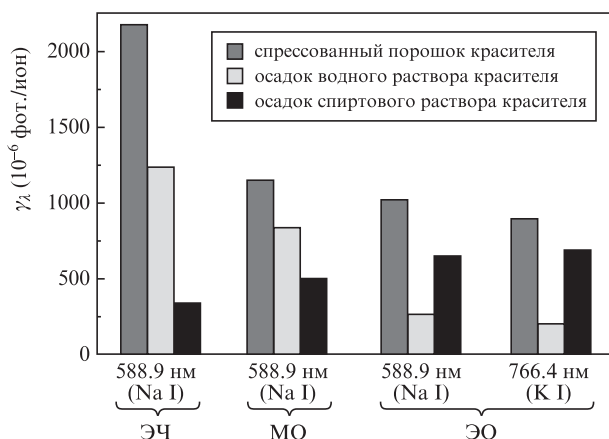


Рис.2. Квантовый выход излучения атомов Na и K для твердых мишеней из красителей ЭЧ, МО и ЭО.

татами (рис.2). Краситель ЭО слабо растворим в воде и хорошо растворим в спирте, и из рис.2 видно, что, хотя ионизационная способность спирта в три раза меньше, чем воды, выход возбужденных атомов щелочных металлов Na и K, входящих в состав ЭО, для спиртового раствора выше, чем для водного. Связано это, вероятно, с различной степенью растворимости ЭО в этих растворителях.

Таким образом, экспериментально показано, что на выход возбужденных частиц при ионной бомбардировке органических соединений существенное влияние оказывает как ионизационная способность растворителя, так и степень растворимости в нем соединения. Это влияние сохраняется и для высушенного осадка соответствующего раствора.

В дальнейшем были проведены исследования смесей органических красителей с липидами. Известно [11], что липиды – это соединения биологической природы, которые растворяются в неполярных растворителях и не растворяются в воде. К липидам относятся жиры, жирорастворимые витамины, стероиды и др. В настоящей работе были исследованы холестерин, кортизон и прогестерон, относящиеся к классу стероидов. Особенностью стероидов является то, что все они имеют одинаковый углеродный скелет. Для классификации стероидов используется нумерация атомов углерода в строго определенном порядке [12].

На рис.3 представлен квантовый выход излучения атомов щелочных металлов для высушенных осадков насыщенных спиртовых растворов красителей МО и ЭО в смеси с липидами. Для сравнения приведены данные для осадков спиртовых растворов чистых красителей. Видно, что по сравнению с чистым красителем для системы краситель – холестерин наблюдается значительное, но разное для каждого из красителей уменьшение γ_{λ} , для смеси ЭО – кортизон γ_{λ} увеличивается, а для системы ЭО – прогестерон остается примерно таким же, как и для чистого красителя. Что касается МО, то значение γ_{λ} для системы краситель – прогестерон уменьшается, что, по-видимому, связано со слабой растворимостью МО в спирте. Сопоставление значений γ_{λ} для основных спектральных линий атома во-

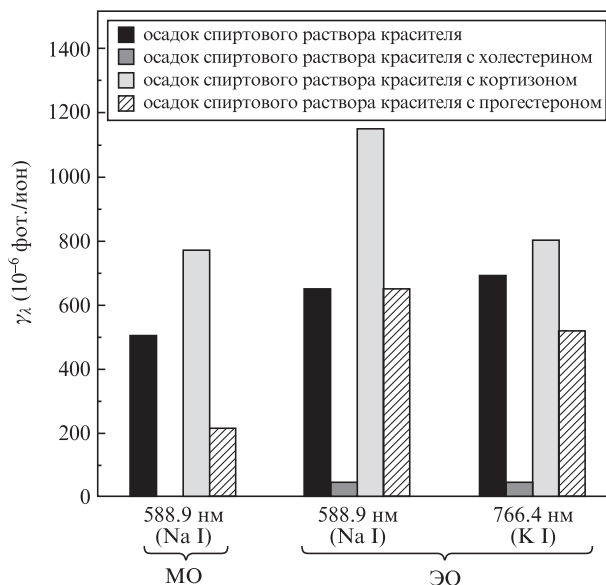


Рис.3. Квантовый выход излучения атомов Na и K для твердых мишеней из красителей МО и ЭО.

дорода (серия Бальмера) и радикала СН показало, что наличие в мишени липидов приводит к незначительному увеличению квантового выхода.

В растворе при взаимодействии красителя с липидом возможно объединение атома металла с молекулой липида, но это в значительной мере зависит от наличия и активности полярной группы ОН в липиде. В случае холестерина, где группа ОН расположена вблизи третьего атома углерода, происходит окружение атома металла молекулами холестерина, что уменьшает вероятность их выбивания пучком ионов. Вследствие этого уменьшается γ_λ для линий излучения атомов Na и K, а значит, и количество выбитых атомов. Наличие в кортизоне очень активной группы COCH_2OH может привести к увеличению степени диссоциации красителя в спиртовом растворе. В результате растет выход возбужденных атомов щелочных металлов по сравнению с их выходом в смесях красителей с другими липидами. Прогестерон вообще не имеет в структурной формуле группы ОН, и для смеси краситель–прогестерон не наблюдается никаких отличий в спектрах по сравнению со случаем бомбардировки спиртового раствора чистого красителя.

Анализ пространственного распределения интенсивности излучения вылетающих возбужденных частиц позволил оценить их кинетическую энергию [13] и сделать вывод о динамических процессах, приводящих к их выбиванию. На рис.4 приведена типичная зависимость интенсивности излучения резонансного дублета атома Na от расстояния l до поверхности мишени. Видно, что для мишеней-таблеток красителя, спектры излучения которых наиболее интенсивны, наблюдается излучение атомов Na двух скоростных групп с энергией 100–150 эВ (участок I) и 700–1000 эВ (участок II). Для осадков спиртовых растворов чистого красителя наблюдается излучение только первой группы атомов в случае малоинтенсивных спектров (участок I) или излучение обеих групп атомов Na в случае более интенсивных спектров. В смеси красителя с холестерином, кроме высокоэнергетичной группы атомов (участок II), появляется группа очень медленных частиц с кинетической энергией 20–40 эВ (участок III). Для смесей красителя с кортизоном и прогестероном пространственное распределение интенсивности такое же, как и для осадка спиртового раствора самого красителя. Оценка кинетической энергии выбитых возбужденных атомов водорода

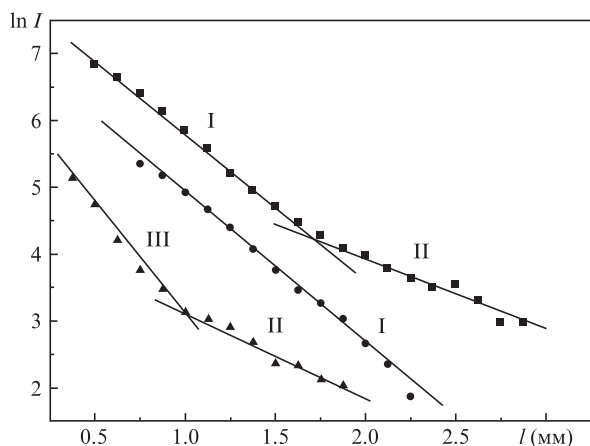


Рис.4. Пространственные распределения интенсивности излучения возбужденных атомов Na для твердых мишеней из ЭО: таблетка красителя (■); осадок спиртового раствора красителя (●); осадок спиртового раствора красителя с холестерином (▲).

и радикалов СН показала, что энергия этих частиц не зависит от типа мишени. Атомы водорода выбиваются с кинетической энергией ~ 20 эВ, а кинетическая энергия молекул СН составляет менее 1 эВ.

Наличие разных скоростных групп возбужденных частиц обусловлено разными процессами их выбивания [14]. Малые значения кинетической энергии (1–50 эВ) свидетельствуют об образовании возбужденной частицы при развале сложного комплекса, а большие – о выбивании атомов щелочных металлов прямым ударом ($E_{\text{kin}} \sim 300\text{--}900$ эВ) и в результате каскадных столкновений ($E_{\text{kin}} \sim 150$ эВ).

4. Заключение

Показано, что способ приготовления мишени из органических соединений существенно влияет на выход возбужденных частиц при ионной бомбардировке мишеней.

Продемонстрирована возможность использования метода ИФС для исследования процессов, протекающих в сложных органических системах. Наиболее информативны данные, полученные при анализе спектров излучения возбужденных атомов щелочных металлов, входящих в состав органических соединений.

Установлено, что осадок, образующийся при испарении раствора органического соединения, сохраняет информацию о процессах, протекающих в растворе, что сказывается на выходе возбужденных частиц при ионной бомбардировке мишеней.

Предложена модель взаимодействия липидов с органическими красителями, которая объясняет влияние липидов на выход возбужденных частиц при ионной бомбардировке мишеней.

Показано, что возбужденные частицы при ионной бомбардировке сложных органических соединений образуются как за счет процессов прямого их выбивания, так и вследствие развала сложной возбужденной молекулы.

Авторы выражают благодарность С.П.Гокову за помощь в проведении экспериментов.

1. Варфоломеев С.Д. *Сороковский образовательный журн.*, **1**, 45 (1997).
2. Странадко Е.Ф. *Лазерная медицина*, **6**, 4 (2002).
3. Гейниц А.В., Сорокатый А.Е., Ягудаев Д.М., Трухманов Р.С. *Лазерная медицина*, **11**, 42 (2007).
4. Берш Р., Виттмак К. *Распыление под действием бомбардировки частицами. Т. III* (М.: Мир, 1998).
5. Prabhanam A., Wehbe N., Bertrand P., Delcorte A. *Abstr. 6th Europ. Workshop on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS Europe-2008)* (Münster, Germany, 2008, p.17).
6. Colligon J.S. *Reports XIX Int. Conf. on Ion-Surface Interactions (ISI-2009)* (Zvenigorod, 2009, p. 10).
7. Грицына В.В., Коваль А.Г., Копе В.Т., Гоков С.П. *Оптика и спектроскопия*, **78**, 212 (1995).
8. Monahan A.R., Wlossey D.F. *J. Phys. Chem.*, **74**, 4014 (1970).
9. Кнулянд И.Л. *Химический энциклопедический словарь* (М.: Сов. энциклопедия, 1983).
10. Пилипенко А.Т. *Краткий справочник по химии* (Киев: Наукова Думка, 1987).
11. Бэйли Дж., Оллис Д. *Основы биохимической инженерии. Т. 1* (М.: Мир, 1989).
12. Кочетков Н.К., Торгов И.В., Ботвинник М.М. *Химия природных соединений (углеводы, нуклеотиды, стероиды, белки)* (М.: изд-во АН СССР, 1960).
13. Bobkov V.V., Gokov S.P., Gritsyna V.V., Gritsyna V.T., Shevchenko D.I., Alimov S.S. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **256**, 501 (2007).
14. Афанасьева И.О., Бобков В.В., Гоков С.П., Грицина В.В., Суховацев О.В., Шевченко Д.И. *Укр. фіз. журн.*, **55**, 181 (2010).