

УДК 535.333; 537.534.8

І.О. Афанасьєва, В.В. Бобков, В.В. Грицина, Д.І. Шевченко

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна

61077, Харків, пл. Свободи, 4, Україна

e-mail: bobkov@univer.kharkov.ua, afaninna@i.ua

## МЕТОДИКА ПІДГОТОВКИ ОРГАНІЧНИХ ОБ'ЄКТІВ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕНЬ МЕТОДОМ ІОННО-ФОТОННОЇ СПЕКТРОМЕТРІЇ

В роботі методом іонно-фотонної спектроскопії досліджувалася залежність основних параметрів іонно-фотонної емісії органічних речовин від способу приготування мішені. Показано істотний вплив способу приготування мішені з органічних сполук на вихід частинок у збудженому стані. Згідно отриманих у роботі результатів вибрано оптимальні умови приготування мішеней з органічних об'єктів для дослідження методом іонно-фотонної спектроскопії.

**Ключові слова:** іонно-фотонна спектроскопія, іонно-фотонна емісія, органічні сполуки, органічні фарбники.

### Вступ

В останні десятиріччя широкий розвиток отримали дослідження, що об'єднують такі досить далекі галузі науки, як електроніка і біохімія. Їх симбіоз дав розвиток новому напрямку науки – біоелектроніці (молекулярній електроніці) [1]. Одним з напрямів біоелектроніки є створення пристроїв, до складу яких входить біологічний елемент – біосенсор, що розробляються для застосування в молекулярній медицині, клінічній хімії, моніторингу навколишнього середовища. Для розвитку цього напрямку необхідна розробка спеціалізованих методів аналізу пристроїв такого типу. Найперспективнішими методами аналізу на даний час є методи, в яких досліджуються процеси, що протікають при взаємодії іонів середніх енергій з поверхнею [2, 3]. Серед них важливе місце займає метод іонно-фотонної спектроскопії (ІФС), заснований на явищі іонно-фотонної емісії (ІФЕ). При дослідженні параметрів ІФЕ можна одночасно отримати інформацію про природу частинок, які вилітають, про їх кінетичну енергію, а також встановити процеси, що привели до вильоту частинок у збудженому стані.

Для процесів, що протікають під

впливом іонних пучків, дуже важливим є хімічне оточення молекул у зразку [4], яке напряму пов'язане зі способом приготування зразка. В даний час використовується велика кількість різноманітних методів приготування зразків для подальшого їх дослідження різними спектроскопічними методами, але їх можна розділити на два типи, залежно від виду зразка, що одержують після приготування: твердий і рідкий [5, 6]. В першому випадку рідкий розчин, що містить молекули, які досліджуються, осаджується на підкладку і висушується. В другому – зразок розчиняється в рідкій матриці, як правило, у гліцерині, який має низький парціальний тиск.

В роботі методом ІФС досліджувалася зміна основних параметрів ІФЕ органічних речовин залежно від способу приготування мішені. Матеріалами для досліджень були вибрані органічні речовини, що використовуються в біосенсорах, як базова основа або активні розпізнаючі елементи. Експериментально досліджувалися як рідка, так і тверда мішені.

### Методика експерименту

Дослідження проводилися на експериментальній установці, описаній у [7].

Бомбардування мішені проводилося іонами  $Ag^+$  з густиною струму 5-10  $\mu A \cdot cm^{-2}$  та енергією 20 кеВ. Мішень розташовувалася таким чином, що реєструвалося сумарне випромінювання як поверхні мішені, так і ореолу світіння над нею. Спектри випромінювання в області довжин хвиль 250.0÷800.0 нм реєструвалися за допомогою фотоелектричної системи реєстрації, що працювала в режимі рахунку фотонів.

Як досліджуваний об'єкт вибрано фарбник еріохром чорний (ЕЧ), який містить у структурній формулі атом Na. В області реєстрованих у роботі довжин хвиль натрій має багатий спектр, що дозволяє відстежити вплив способу приготування мішені на основні параметрів ІФЕ.

У даній роботі досліджувалися рідкі мішені: гліцерин та розчин барвника у гліцерині, а також тверді мішені: спресований порошок барвника; висушені в вакуумі на поверхні пористого графіту насичені водні та спиртові розчини барвника, а також висушений насичений спиртовий розчин суміші барвник – ліпід.

Для всіх досліджуваних в даній роботі мішеней були отримані оптичні спектри випромінювання збуджених частинок, з яких визначені такі параметри ІФЕ, як спектральний склад і квантовий вихід випромінювання.

### Результати експерименту

Вивчення оптичних спектрів вторин-

них збуджених частинок, вибитих з поверхні органічних сполук, було почато з дослідження рідких мішеней. Отримані оптичні спектри вторинних збуджених частинок, що розпилялися з поверхні гліцерину і розчину ЕЧ в гліцерині (рис. 1 а, б). Виявилось, що отримані спектри подібні між собою. В оптичних спектрах випромінювання збуджених частинок присутні лінії випромінювання основних емісій – атома водню (серія Бальмера) та молекулярної смуги радикала СН і характерних емісій – слаба лінія Na для розчину фарбника в гліцерині.

Для ліній, інтенсивність яких перевищувала фонове випромінювання в два рази, розраховано значення квантового виходу випромінювання ( $\gamma_\lambda$ ) – кількість фотонів даної довжини хвилі, що приходиться на один падаючий іон. В таблиці 1 приведені абсолютні і відносні (в дужках) значення квантового виходу випромінювання ряду основних та характерних емісій для чистого гліцерину і суміші гліцерин-фарбник. (За одиницю взято значення  $\gamma_\lambda$  Q-канта молекули СН).

Як видно з таблиці 1, відносні значення квантового виходу для основних емісій, які спостерігаються при дослідженні спектрів випромінювання гліцерину і розчину фарбника в гліцерині, мало відрізняються, хоча наявність фарбника в гліцерині приблизно в півтора рази збільшує абсолютні значення квантового виходу основних емісій.

Таблиця 1

#### Значення $\gamma_\lambda$ для рідких мішеней

Мішень	$\gamma_\lambda, 10^{-6}$ фот./іон			
	431.2 СН	486.1 H $\beta$	588.9 Na	656.2 H $\alpha$
Гліцерин	6.6 (1)	13.9 (2.1)	-	282 (42.7)
Гліцерин + ЕЧ	10 (1)	17.5 (1.75)	5 (0.5)	440 (44)

Подальшим етапом роботи було дослідження твердих мішеней. На рис. 1 в наведено спектр випромінювання вторинних збуджених частинок, вибитих пучком іонів  $Ag^+$  з твердої мішені, – спресованого

порошку ЕЧ. Із представленого рисунку видно, що спектр випромінювання збуджених частинок, вибитих з поверхні твердої мішені, відрізняється від спектра рідкої мішені і має характерні особливості,

пов'язані з випромінюванням атомів натрію, що входять до складу фарбника. Крім того, для Бальмерівської серії спостерігається деяке зменшення інтенсивності ліній для твердої мішені в порівнянні з рідкою мішенню.

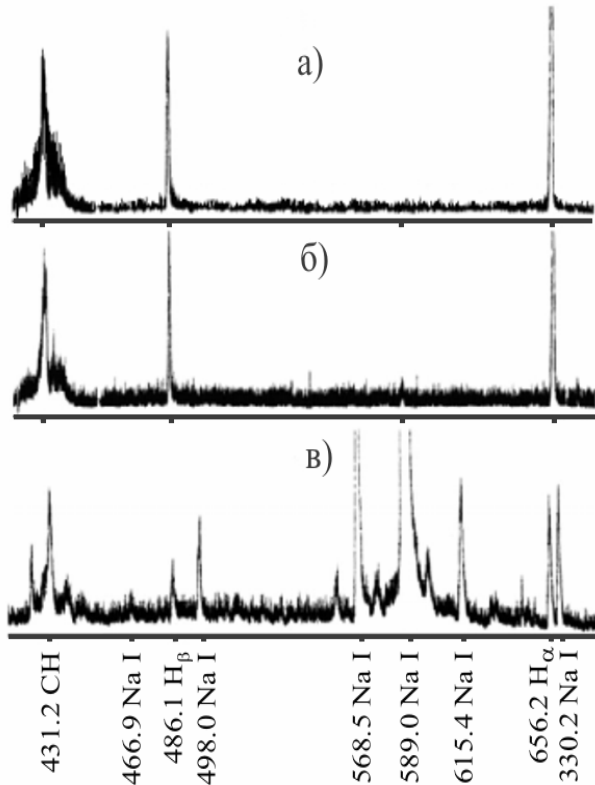


Рис. 1. Спектри ІФЕ для різних типів мішеней:  
а) гліцерин;  
б) фарбник ЕЧ, розчинений в гліцерині;  
в) таблетка, спресована з порошку фарбника ЕЧ.

Аналіз спектрального складу випромінювання збуджених частинок, вибитих з твердих мішеней, показав, що у всіх спектрах випромінювання наявні лінії атомів водню і молекулярні смуги радикала СН. Серед них основними емісіями були лінії  $\lambda\lambda$  486.1 нм  $H_{\beta}$ , 656.2 нм  $H_{\alpha}$ , смуга  $\lambda$  431.2 нм молекули СН і ряд характерних емісій атома Na, найінтенсивнішим з яких був резонансний дублет  $\lambda\lambda$  588.9; 589.6 нм.

У таблиці 2 наведені абсолютні і відносні ( $\gamma_{\lambda_{CH=1}}$ ) значення квантового

виходу випромінювання основних і характерних емісій для твердих мішеней. З таблиці 2 видно, що найбільше значення  $\gamma_{\lambda}$  для резонансного дублету  $\lambda\lambda$  588.9; 589.6 нм Na I спостерігається для мішені-таблетки. Це значення в 1.75 раз менше для висушеного водного розчину і в 6.1 раз менше для спиртового розчину. Абсолютні значення квантового виходу основних емісій ( $\lambda\lambda$  431.2; 486.1; 656.2 нм) слабо залежать від типу досліджуваної мішені.

Надалі були проведені дослідження суміші фарбник-ліпід. Відомо [8], що ліпіди – це сполуки біологічної природи, які розчиняються в неполярних розчинниках і не розчиняються у воді. До ліпідів відносяться жири, жиророзчинні вітаміни, стероїди та ін. У роботі досліджувався холестерин (Хол), який відноситься до класу стероїдів [9].

В першу чергу було досліджено вихід збуджених частинок в залежності від способу нанесення розчину ЕЧ-Хол на підкладку. В роботі використовувалися два способи: осадження в кюветі (графітну підкладку опускали в кювету з насиченим розчином фарбника і висушували) і нанесення розчину шприцом безпосередньо на поверхню підкладки. Виявилось, що в першому випадку вихід збуджених атомів Na в два рази менше порівняно з другим. Вихід збуджених атомів H і молекули СН однаковий для обох випадків. Було встановлено, що це пов'язано з впливом забруднення внутрішніх стінок шприців домішками, до складу яких входить Na. Тому подальші експерименти проводилися тільки для мішеней, виготовлених кюветним способом.

Оскільки на розчинність холестерину в етиловому спирті істотний вплив має температура, були проведені експерименти з дослідження впливу температури при осадженні розчину на вихід збуджених частинок з висушеного осаду. Для цього перед нанесенням на підкладку розчин ЕЧ-Хол нагрівався. Досліджувалися три температурні режими нанесення і висушування осаду: 18°C, 35°C і 50°C.

**Значення  $\gamma_\lambda$  для твердих мішеней**

$\lambda$ , нм	Інтерпретація	Вид мішені		
		Пресований порошок ЕЧ	Висушений осад ЕЧ	
			Водний розчин	Спиртовий розчин
$\gamma_\lambda$ , $10^{-6}$ фот./іон				
431.2	СН	2.6 (1)	3 (1)	4.3 (1)
486.1	H $\beta$	1.8 (0.7)	1.1 (0.3)	1.6 (0.4)
497.8; 498.2	Na I	2.8 (1.1)	1.3 (0.4)	1 (0.2)
568.2; 568.8	Na I	20 (7.7)	14 (4.6)	4.2 (1)
588.9; 589.6	Na I	2169 (834)	1240 (400)	355 (88)
615.4; 616.0	Na I	14 (5.4)	5.6 (1.8)	2.3 (0.5)
656.2	H $\alpha$	15.4 (6)	17.8 (5.7)	22.5 (4.5)
330.2; 330.2	Na I	3.5 (1.3)	2 (0.6)	1.8 (0.4)

На рис. 2 чорними кружечками представлена залежність виходу збуджених атомів Na від температури приготування мішені. Виявилось, що чим нижче температура розчину, тим вище вихід збуджених частинок Na. Причому залежність має квадратичний характер і описується функцією виду:

$$y = a_0 + a_1x + a_2x^2,$$

де  $a_0 = 191.1$ ,  $a_1 = -5.46$ ,  $a_2 = 0.045$  (рис. 2, суцільна крива). Враховуючи це, подальші експерименти з Хол проводилися при однаковій температурі (18 °С).

Порівняння квантових виходів випромінювання збуджених атомів Na для висушеного осаду насиченого спиртового розчину ЕЧ-Хол і осаду спиртового розчину чистого фарбника показало, що для системи ЕЧ-Хол спостерігається значне (в 5 разів) зменшення значення  $\gamma_\lambda$  для збуджених атомів Na I, в порівнянні з осадом спиртового розчину чистого фарбника. Якщо порівнювати з мішенню-таблеткою, то значення квантового виходу зменшилося в 30 разів. Зіставлення значень  $\gamma_\lambda$  для основних емісій показало, що наявність у мішені ліпиду призводить до незначного збільшення значень квантового виходу.

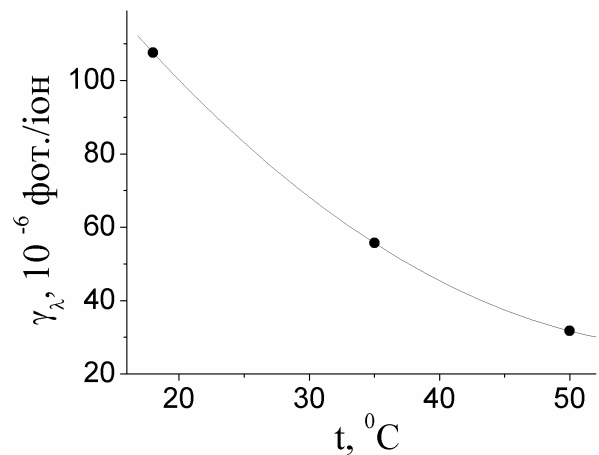


Рис. 2. Залежність квантового виходу випромінювання збуджених атомів натрію від температури висушування спиртового розчину ЕЧ-Хол.

З отриманих даних для квантового виходу випромінювання була визначена кількість вибитих збуджених частинок  $N^*$  різного типу (СН, H, Na) для всіх досліджуваних у роботі мішеней (табл. 3). Методика визначення кількості збуджених частинок детально описана в [10]. З таблиці видно, що найбільша кількість збуджених атомів Na вибивається з мішені-таблетки. Треба також відзначити, що кількість атомів Na, які розпилялися з поверхні рідкої мішені (ЕЧ у гліцерині) і твердої мішені ЕЧ-Хол практично однакова.

**Число збуджених частинок, вибитих одним падаючим іоном**

Мішень	N*, 10 <sup>-5</sup> част./іон		
	H	CH	Na
ЕЧ, гліцерин	350	10	4
ЕЧ, прес. порошок	100	2.6	220
ЕЧ, осад водн. р-ну	95	3	120
ЕЧ, осад спирт. р-ну	50	4	30
ЕЧ-Хол, осад спирт. р-ну	25	3.5	6

**Обговорення результатів**

Аналіз отриманих результатів свідчить про те, що умови приготування мішеней істотно впливають на вихід збуджених частинок з поверхні даних органічних систем при іонному бомбардуванні.

Подібність спектрів розчину фарбника в гліцерині і гліцерину можна пояснити таким чином. При розчиненні в гліцерині молекула фарбника дисоціює на заряджені частинки, які оточуються молекулами гліцерину, внаслідок чого утворюються міцели, які екранують заряджену частину молекули фарбника, зокрема, атом натрію. В результаті, в спектрі спостерігається випромінювання збуджених частинок, вибитих з гліцерину, а не атомів, що входять до складу фарбника.

Пояснити зміну виходу збуджених частинок при переході від пресованої таблетки до висушених осадів розчинів фарбника можна наступним чином. Згідно [11], фарбники при розчиненні дисоціюють на іони: негативно заряджений остов фарбника і позитивно заряджений іон лужного металу. Іонізаційна здатність розчинника визначається його діелектричною сталою, яка для води становить 84, а для етилового спирту – 27.8 [12]. Як видно з таблиці 2, вихід збуджених атомів Na з висушеного водного розчину фарбника більше, ніж з висушеного спиртового розчину в три рази, що відповідає відношенню діелектричних сталих цих розчинників.

Що стосується впливу холестерину на вихід збуджених частинок, то в розчині при взаємодії фарбника з ліпідом можливо

об'єднання атома металу з молекулою ліпиду, але це, значною мірою, залежить від наявності і активності полярних груп в ліпіді, а також від розчинності ліпиду в розчиннику. У разі холестерину, в структурну формулу якого входить активна гідроксильна група ОН, відбувається оточення атома металу молекулами Хол (аналогічно випадку розчину ЕЧ в гліцерині), що зменшує вірогідність їх вибивання пучком іонів. Внаслідок цього зменшується кількість вибитих атомів Na, а, отже, значення  $\gamma_{\lambda}$ . Цю гіпотезу добре підтверджує залежність виходу збуджених частинок з суміші ЕЧ-Хол від температури приготування мішені. Збільшення температури призводить до збільшення кількості дисоційованих молекул ліпиду в розчиннику, що обумовлює зменшення виходу збуджених частинок Na.

**Висновки**

В результаті проведених досліджень встановлено, що чутливість методу ІФС щодо металів, які входять до складу органічного об'єкту, є дуже великою. При цьому, найбільш інформативними щодо наявності в органічних сполуках металів є спектри твердих мішеней.

Встановлено, що на вихід збуджених частинок при іонному опроміненні органічних сполук суттєво впливає спосіб приготування зразків.

З'ясовано, що використання рідкої мішені для аналізу методом ІФС не доцільно, оскільки здатність гліцерину до утворення міцел, центром яких є атом Na, перешкоджає його виходу у збудженому стані. В результаті, спектри гліцерину і

розчину фарбник-гліцерин подібні між собою, що ускладнює їх ідентифікацію.

Визначено, що вихід збуджених атомів натрію з висушених осадів водного і спиртового розчину фарбника залежить від іонізаційної здатності розчинника.

Встановлено, що наявність в мішені холестерину зменшує вихід збуджених атомів натрію, що пов'язано зі здатністю

молекул холестерину оточувати атоми металу, внаслідок чого зменшується вірогідність їх вибивання у збудженому стані. Ця здатність прямо пропорційна температурі, при якій виготовлені мішені.

Згідно отриманих в роботі результатів вибрано оптимальні умови приготування мішеней з органічних об'єктів для дослідження методом ІФС.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Варфоломеев С.Д. Соросовский образовательный журнал. – 1997. – №1. – 45.
2. Prabhanam A., Wehbe N., Bertrand P., Delcorte A. // in Book of abstracts of 6<sup>th</sup> European Workshop on Secondary Ion Mass Spectrometry. – Munster. – 2008. – P. 17.
3. Colligon J.S. // in: Book of Reports of XIX International Conference Ion-Surface Interactions. – Zvenigorod. – 2009. – P. 10.
4. Бериш Р., Витмак К. Распыление под действием бомбардировки частицами, т. III. – М: Мир, 1998.
5. Klöppel K.D., Weyer K. and Von Büнау G. // Intern. J. of Mass Spect. and Ion Phys. – 1983. – V. 51. – 47.
6. Jonsson Gunnar P., Hedin Allan B., Hakansson Per L. and all // Anal. Chem. – 1986. – V. 58. – 1084.
7. Грицына В.В., Коваль А.Г., Копа В.Т., Гоков С.П. // Опт. и Спектр. – 1995. – 78. – 212.
8. Бейли Дж., Оллис Д. Основы биохимической инженерии, т. 1. – М: Мир, 1989.
9. Кочетков Н.К., Торгов И.В., Ботвинник М.М. Химия природных соединений (углеводы, нуклеотиды, стероиды, белки). – М: Изд-во АН СССР, 1960.
10. Алімов С.С., Афанасьєва І.О., Бобков В.В., Гоков С.П., Грицына В.В., Шевченко Д.І. // УФЖ. – 2011. – 56. – 211.
11. Monahan A.R., Blossey D.F. // J. Phys. Chem. – 1970. – V. 7. – 4014.
12. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. – К: Наукова думка – 1987.

Стаття надійшла до редакції 29.05.2011

I.O. Afanas'eva, V.V. Bobkov, V.V. Grytsyna,  
D.I. Shevtshenko

V.N. Karazin National University, 61077, Kharkov, sq. Svobody,4, Ukraine  
e-mail: bobkov@univer.kharkov.ua, afaninna@i.ua

## METHOD OF ORGANIC OBJECTS PREPARATION FOR RESEARCH BY ION-PHOTON SPECTROMETRY

The change of basic parameters of ion-photon emission of organic objects depending on the method of target preparation was explored by the method of ion-photon spectrometry. The influence of target preparation from organic compounds on the output of particles in excited state is shown. The optimum condition of targets preparation from organic compounds for research by the method of ion-photon spectrometry are chosen.

**Key words:** ion-photon spectrometry, ion-photon emission, organic compounds, organic dye.

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

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина  
61077, Харьков, пл. Свободы, 4, Украина  
e-mail: bobkov@univer.kharkov.ua, afaninna@i.ua

## **МЕТОДИКА ПОДГОТОВКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ МЕТОДОМ ИОННО-ФОТОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ**

В работе методом ионно-фотонной спектроскопии исследовалась зависимость основных параметров ионно-фотонной эмиссии органических веществ от способа приготовления мишени. Показано, что способ приготовления мишени из органических соединений оказывает существенное влияние на выход частиц в возбужденном состоянии. Исходя из полученных в работе результатов, определены оптимальные условия приготовления мишеней из органических объектов для исследования методом ионно-фотонной спектроскопии.

**Ключевые слова:** ионно-фотонная спектроскопия, ионно-фотонная эмиссия, органические соединения, органические красители.