

УДК 538.915; 538.971

PACS 87.14.gk, 87.64.kd, 81.65

DOI: 10.24144/2415-8038.2016.40.48-53

А. Барта¹, Н. Попович¹, А. Попович¹, К. Велтруска², Т. Духон², С. Берча², І. Халахан², З. Гажова³, В. Матолін², В. Різак¹

¹ Ужгородський національний університет, вул. Підгірна, 46, 88000 Ужгород, Україна

² Карлов університет у Празі, В Голешовічках, 2, 18000 Прага 8, Чеська Республіка

³ Інститут експериментальної фізики Словацької АН, Ватсонова, 47, 04001 Кошіце, Словаччина

e-mail: thebarta@gmail.com

РФС ДОСЛІДЖЕННЯ ПЛІВОК ТИМІНУ НА ПОЛІКРИСТАЛІЧНІЙ ПОВЕРХНІ ОКСИДУ ТИТАНУ

Розроблено методику одержання плівки тиміну на поверхні окисненої титанової фольги. Досліджено структуру шару тиміну на поверхні полікристалічного TiO_x методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС). Проаналізовано можливі механізми взаємодії біомолекул тиміну з поверхнею оксиду титану.

Ключові слова: тимін, оксид титану, взаємодія біомолекул з поверхнею, рентгено-фотоелектронна спектроскопія

ВСТУП

Інформація про особливості взаємодії біомолекул з твердими матеріалами необхідна для розуміння ролі фізичних процесів у функціонуванні біосистем та для розробки нових біотехнічних пристроїв, зокрема в галузі молекулярної електроніки. Біомолекули тиміну входять до складу багатьох природних біологічно активних сполук, важливих внутрішньоклітинних інтермедіатів та лікарських препаратів, тому є об'єктом уваги дослідників, які займаються пошуком та розробкою біосумісних матеріалів для імплантації та протезування [1,2]. Підвищений інтерес науковців викликає механізм взаємодії тиміну з модельними поверхнями, а також його залежність від зовнішніх факторів, зокрема в умовах надвисокого вакууму.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Перед окисненням поверхня титанової фольги очищувалася Ag^+ -іонним бомбардуванням в ультрависокому вакуумі протягом 60 хв та відпалом при $T=800$ К протягом 30 хв.

Оксид титану TiO_x на поверхні очищеної титанової фольги був одержаний за методикою, описаною нами в [3].

Шар тиміну на поверхні TiO_x був одержаний термічним випаровуванням порошку тиміну (чистота 99 %) виробництва компанії Alfa Aesar при $T=385$ К у вакуумній напилювальній камері при тиску 1.4×10^{-5} Па. Тимін осаджувався на поверхню TiO_x , температура якої становила 25°C [4].

Для вимірювання РФС спектрів було використано $Al\ K\alpha$ (1486.6 еВ) джерело рентгенівського випромінювання. Широкий спектр в діапазоні 0–1300 еВ був вимірюваний з кроком 0.5 еВ; високороздільні спектри основних рівнів O 1s, C 1s, N 1s та Ti 2p - з кроком 0.05 еВ.

Спектральні криві у процесі розкладання на компоненти (фітінгу) описувалися функцією Войта з фоном типу Ширлі.

Товщина напиленого шару тиміну була визначена за формулою (1):

$$I_d = I_0 \exp(-\lambda_m/d), \quad (1)$$

де де I_d та I_0 – інтенсивність ослабленого сигналу Ti 2p_{3/2} (після напилення тиміну) та сигналу від поверхні перед напиленням, d – товщина шару молекул тиміну, λ_m - довжина вільного пробігу непружних Ti 2p_{3/2} фотоелектронів (збуджених фотонами з енергією 1486.6 еВ), що пройшли крізь шар

тиміну. Ефективна товщина d розраховується в рамках моделі молекулярної плівки і має лише якісний характер.

Термостабільність одержаної структури і геометрія зв'язку атомів досліджувалися вимірюванням РФС спектрів після відпалу протягом 1 хв при температурах 75, 100, 120, 140, 160 і 200°C.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

А. Підкладка TiO_x . На вимірному широкому РФ спектрі титанової фольги ми спостерігали сигнали титану, кисню та вуглецю і трохи слабший сигнал від азоту. Після того, як поверхня Ti була очищена Ag^+ -бомбардуванням та відпалом при 800 К, всі сигнали, окрім титану, помітно зменшилися (рис.1), з чого можна зробити висновок, що O, C та N були адсорбованими поверхнею металу з повітря.

Після відпалу в атмосфері кисню [3] на поверхні фольги утворився шар окисненого титану, який призвів до зменшення інтенсивності піку $Ti\ 2p$ та різкого зростання інтенсивності піку основного рівня кисню O 1s (рис.2).

Пік основного рівня $Ti\ 2p$, вимірний після окиснення поверхні Ti (рис. 3), містить компоненти, які відповідають оксидам TiO_2 , TiO , Ti_2O_3 та нітриду і/або карбиду титану, і не містить компонент, які можна було б віднести до металевого титану.

Результати розкладання рентгенофотоелектронного спектру основного рівня $Ti\ 2p$ на компоненти наведено на рис. 3 та в таблиці 1. Пік основного рівня $Ti\ 2p$ лежить в межах значень енергії зв'язку від 455.1 eV до 458.9 eV. Метод окиснення титанової фольги, використаний нами [3], дозволяє одержати шар оксиду, що на 35 % складається з діоксиду титану (таблиця 1).

Ми отримали шар TiO_x товщиною приблизно 18 Å (табл. 2) на поверхні титанової фольги. Товщина отриманого шару оксиду вирахована за зменшенням інтенсивності піку $Ti\ 2p$ з використанням формули (1). Залежність товщини TiO_x від умов окиснення наведено у таблиці 2.

В. Осадження тиміну. За зменшенням інтенсивності піку основного рівня $Ti\ 2p_{3/2}$ була визначена товщина осажденного на поверхню TiO_x тиміну й одержане

значення товщини свіженапиленого шару $d \approx 13.7$ Å.

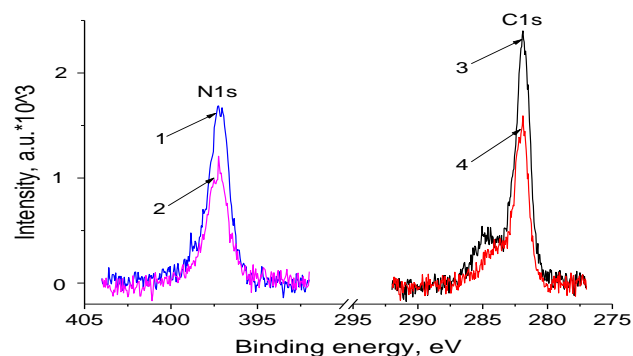


Рис. 1. Рентгенофотоелектронні спектри основних рівнів N 1s та C 1s до (криві 1; 3) та після (криві 2; 4) очищення поверхні титанової фольги.

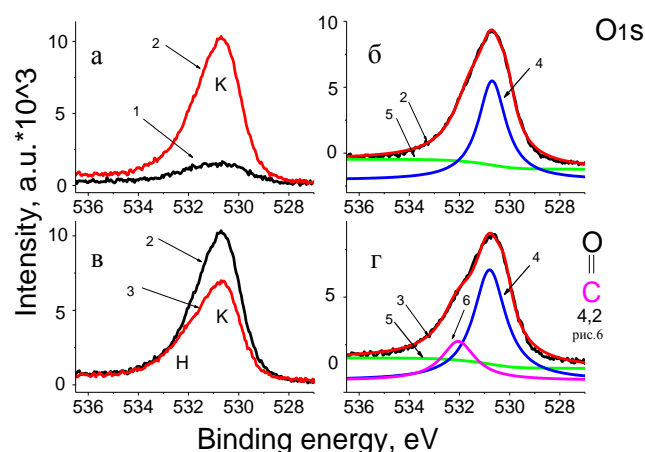


Рис.2. РФС основного рівня O 1s до (1) та після (2) окиснення поверхні титану; 3 – після осадження тиміну; 4 – кисень оксиду TiO_2 (K); 5 – фон; 6 – кисень молекули тиміну, зв'язаний з вуглецем C=O (H); а, в – експериментальні криві; б, г результат фітінгу.

Після осадження тиміну на поверхню TiO_x вимірювалися РФ спектри основних рівнів O 1s, C 1s та N 1s. Для кращого розуміння механізму адсорбції тиміну поверхнею оксиду титану ми дослідили також хімічну стабільність покриття при нагріванні до різних температур (рис. 4-6).

Аналізуючи спектр основного рівня O 1s (рис. 2), бачимо появу плеча при $E=532$ eV після осадження тиміну, яке можна пояснити утворенням зав'язків C-O [5,6].

Аналізуючи пік основного рівня N 1s (рис. 4), можна виділити дві компоненти піку – з енергіями вище 400 eV та близько 398-399 eV (рис.4). Пік вищої енергії відповідає азоту аміногруп (-N-) з одинарними

хімічними зв'язками [5]. Пік з нижчою енергією зв'язку може бути віднесений до імінових видів з подвійним N=C зв'язком.

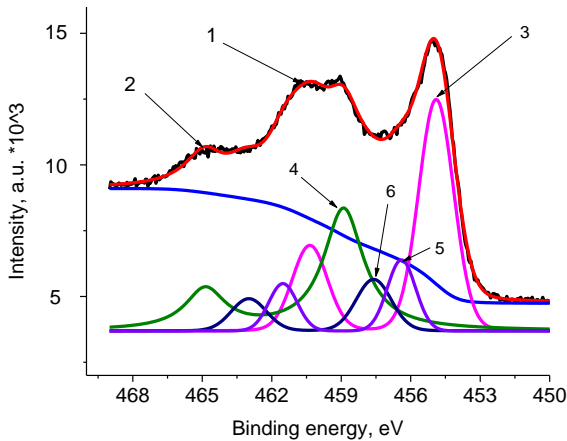


Рис. 3. РФС основного рівня Ti 2p окисненої титанової фольги та результат розкладання його на компоненти: 1 – експериментальна крива; 2 – результат фітінгу; 3 – компонента, яка відповідає TiO або TiN_{0.09}O_{0.74}; 4 – компонента, яка відповідає TiO₂; 5 – компонента, яка відповідає Ti₂O₃; 6 – компонента, яка відповідає Ti:O або TiN.

Таблиця 1

Результати розкладання на компоненти піків основних рівнів Ti 2p, O 1s, N 1s, C 1s (не показані на графіках) після окиснення

Пік	№	Хімічний зв'язок	Енергія зв'язку, eV	Відносна кількість, %
O 1s	2	TiO ₂	530.8	
N 1s	3	TiN	397.1	
N 1s	4	TiN	397.1	
C 1s	1	TiC	282	
C 1s	2	TiC	282	
Ti 2p _{3/2}	3	TiO or TiN _{0.09} O _{0.74}	455.1	44.08
Ti 2p _{3/2}	4	TiO ₂	458.9	34.65
Ti 2p _{3/2}	5	Ti ₂ O ₃	456.8	10.70
Ti 2p _{3/2}	6	Ti:O or TiN	457.6	10.57

Таблиця 2

Залежність товщини оксиду TiO_x від умов окиснення поверхні

Умови окиснення	60 хв Ar ⁺	150 хв O ₂	210 хв O ₂	240 хв O ₂
Товщина, Å	2.3	13.9	16.1	18.3

Це дозволяє стверджувати, що отримане нами покриття тими́ну не є моношаровим. Значення енергії зв'язку електронів основ-

ного рівня N 1s добре узгоджується з розрахованими теоретично в рамках теорії функціоналу густини енергіями іонізації внутрішньої оболонки іміно й аміногруп [7,8].

Пік основного рівня N 1s зміщується в бік нижчих енергій на $\Delta E_{3B} = -(0.3 + 0.7)$ eV відповідно після відпалу при $T > 100^\circ\text{C}$ (рис.4). Такі енергетичні зсуви в органічних багатошарових покриттях пояснюються утворенням зв'язків між молекулами та підкладкою, тобто хемосорбцією [9].

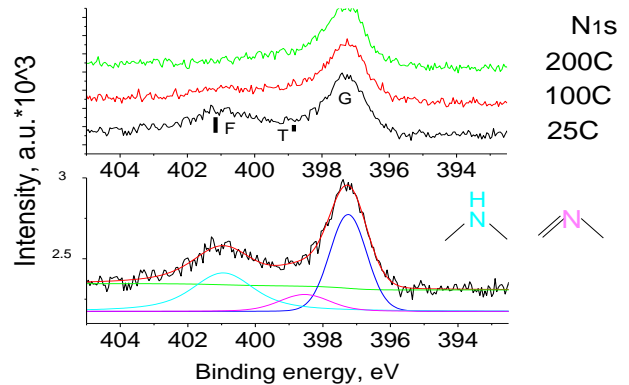


Рис. 4. РФ спектри основного рівня N 1s півки тими́ну на поверхні TiO_x в залежності від температури нагріву.

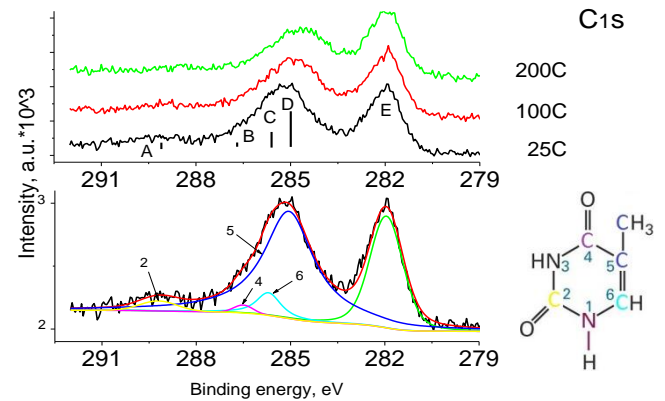


Рис. 5. РФ спектри основного рівня C 1s півки тими́ну на поверхні TiO_x в залежності від температури нагріву.

Пік основного рівня C 1s півки тими́ну містить чотири компоненти, які відповідають карбону з вуглеводними зв'язками C-C, C-H; карбону, зв'язаного з азотом C-N, N-C-N; амідному карбону N-C=O; уреї карбону N-C(=O)-N з енергіями зв'язку 285, 285,7; 286,5 та 289,2 eV відповідно [5,6]. Результати розкладання РФС спектру основного рівня C 1s на компоненти наведено на рис. 6 та в таблиці 3.

Для плівки тиміну пік основного рівня C 1s поступово зміщується в бік нижчих значень енергії зв'язку на 0.7-0.4 eV після відпалу при $T > 100-120^{\circ}\text{C}$ (табл. 3).

Таблиця 3
Товщина плівки тиміну на TiO_x в залежності від температури нагрівання та енергії зв'язку компонент піків C 1s і N 1s

T нагріву	25 ⁰ C	100 ⁰ C	200 ⁰ C
Товщина шару тиміну (Å)			
>1 ML	13.7	13.4	12.7
Енергія зв'язку (eV)			
C 1s	289.2 (A)	289.2 (A)	288.5
	286.5 (B)	286.5 (B)	-
	285.7 (C)	285.7 (C)	-
	285 (D)	285 (D)	284.6
	282 (E) TiC	282 (E) TiC	282 (E) TiC
N 1s	401 (F)	401 (F)	399,8
	398.6 (T)	398.6 (T)	397,9
	397.1 (G) TiN	397.1 (G) TiN	397.1 (G) TiN
O 1s	532 (H)	532 (H)	532 (H)
	530.8 (K) TiO ₂	530.8 (K) TiO ₂	530.8 (K) TiO ₂

Шар тиміну на поверхні TiO_x витримувався протягом 1 хв при температурах від 50⁰C до 250⁰C з кроком 25⁰C. Після ко-

жного етапу нагрівання вимірювалися спектри основних рівнів O 1s, N 1s та C1s, які свідчать про відсутність значних змін у

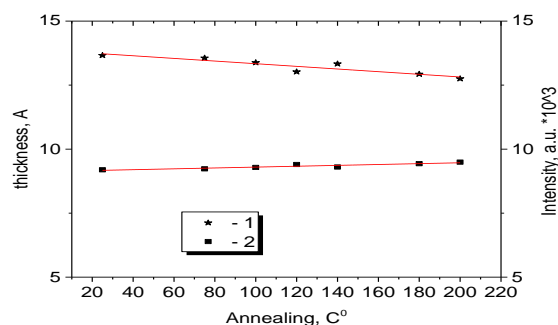


Рис. 6. Залежність товщини плівки тиміну (1) та інтенсивності смуги $\text{Ti}2p_{3/2}$ (2) для TiO_2 від температури.

структурі досліджуваного зразка при нагріванні до $T=200^{\circ}\text{C}$ (табл.3). Положення експериментальних піків добре узгоджується з розрахованими теоретично із застосуванням методів квантової хімії [7-10].

ВИСНОВКИ

Методом термічного випаровування у вакуумі одержано плівку тиміну $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ на поверхні TiO_x . На основі дослідження впливу нагрівання на РФ спектри шару тиміну на поверхні оксиду титану виявлено, що товщина плівки при нагріванні до 200⁰C практично не змінюється, що свідчить про утворення стійких хімічних зав'язків між молекулами $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ та поверхнею TiO_x .

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- Kundu, J., Neumann, O., Janesko, B.G., Zhang, D., Lal, S., Scuseria, A.B.G.E., Halas, N.J. (2009), "Adenine and adenosine monophosphate (AMP) gold binding interactions studied by surface-enhanced raman and infrared spectroscopies" *J. Phys. Chem. C* No 113(32), pp. 14390-14397.
- Papadopoulou, E.; Bell, S. E. J. (2010), "Structure of Adenine on Metal Nanoparticles: pH Equilibria and Formation of Ag^+ Complexes Detected by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy." *J. Phys. Chem.* No 114, pp. 22644–22651.
- Барта А., Попович Н., Попович А., Цуд Н., Духон Т., Велтруска К., Берча С., Халахан І., Гажова З., Матолін В., Різак В.. Рентгенофотоелектронні спектроскопічні дослідження тонкої плівки тиміну на поверхні оксиду титану. – Наук. вісник Ужгородського університету. Сер.Фізика. – Вип. 39. – 2016.- сс. 36-44.
- Tsud, N., Bercha, S., Ševčíková, K., Acres, R. G., Prince K. C., Matolín, V. (2015), "Adenine adlayers on Cu (111): XPS and NEXAFS study", *J. Chem. Phys.*, No143, pp. 174704.
- Ptasińska, S., Stypczyńska, A., Nixon, T., Mason, N. J., Klyachko, D. V., Sanche, L. (2008), "X-ray induced damage in DNA monitored by X-ray photoelectron spectroscopy", *J. Chem. Phys.* No 129, pp. 065102-1,6.

6. Duncan, D.A., Pfisterer, J.H.K., Deimel, P.S., Acres, R.G., Fritton, M., Feulner, P., Barth J.V., and Allegretti, F. (2016), "Formation of a thermally stable bilayer of coadsorbed intact and deprotonated thymine exploiting the surface corrugation of rutile TiO₂ (110)", Phys. Chem. Chem. Phys., No 18, pp. 20433-20442.
7. Барта А.А., Чобаль О.І., Заячук І.П., Різак В.М.. Першопринципні розрахунки фізичних властивостей біоінформаційної молекули тиміну. – Наук. вісник Ужгородського університету. Сер.Фізика.– Вип. 38.– 2015.- сс.18-22.
8. Wang, F. (2006) "Ionisation energy splitting of amino and imino N–K sites in cytidine", Micro & Nano Letters 1(1):23.
9. Dmitri Y. Petrovykh, D.Y., Suda, H.K. Whithman, L.J. Tarlov, M.J., (2003), "Quantitative Analysis and Characterization of DNA Immobilized on Gold", J. AM. CHEM. SOC., No 125, pp. 5219-5226.
10. Jingfang, Z., David A. B., Rossen S., and Ralston, J. (2007), "Synthesis and Surface Structure of Thymine-Functionalized, Self-Assembled Monolayer-Protected Gold Nanoparticles", Langmuir, No 23, pp. 9170-9177.

Стаття надійшла до редакції 04.05.2016 р.

А. Барта¹, Н. Попович¹, А. Попович¹, К. Велтруска², Т. Духон², С. Берча², І. Халахан², З. Гажова³, В. Матолин², В. Різак¹

¹ Ужгородський національний університет, ул. Пидгірна, 46, 88000 Ужгород, Україна

² Карлов університет в Празі, В Голешовичках, 2, 18000 Прага 8, Чешська Республіка

³ Інститут експериментальної фізики Академії наук Словаччини, ул. Ватсонова, 47, 04001 Кошице, Словаччина

РФС ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНОК ТИМИНА НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА ТИТАНА

Разработана методика получения пленки тимина на поверхности окисленной титановой фольги. Проведено исследование структуры слоя тимина на поверхности поликристаллического TiO_x методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС). Проанализированы возможные механизмы взаимодействия биомолекул тимина с поверхностью оксида титана.

Ключевые слова: тимин, оксид титана, взаимодействие биомолекул с поверхностью, рентгенофотоэлектронная спектроскопия.

A. Barta¹, N. Popovych¹, A. Popovych¹, K. Veltruska², T. Duchon², S. Bercha², I. Khalakhan², Z. Gazova³, V. Matolin², V. Rizak¹

¹ Uzhhorod National University, Pidhirna st., 46, 88000 Uzhhorod, Ukraine

² Charles University in Prague, V Holešovičkách 2, 18000 Prague 8, Czech Republic

³ Institute of Experimental Physics SAV, Watsonova 47, 04001 Košice, Slovakia

e-mail: thebartabela@gmail.com

XPS INVESTIGATION OF THE THYMINE THIN FILM ON POLYCRYSTALLINE TITANIUM OXIDE SURFACES

Purpose. Information biomolecules have attracted increasing attention as interest in nanoscience and nanotechnology of biomaterials has appeared. Recent studies have demonstrated that nano-TiO₂ induces DNA damage and increase the risk of cancer and the mechanism might relate to oxidative stress. To our knowledge, no detailed spectroscopic study is reported on thymine on TiO_x surface. Therefore, the aim of this work is study of the thymine biomolecules interaction with the polycrystalline titanium oxide by X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS).

Methods. Titanium oxide TiO_x on the surface of polycrystalline titanium foil was prepared according to the method described in [3]. The thermal evaporation of thymine at 385 K took place in the preparation chamber

(pressure 1.4×10^{-5} Pa). Al $K\alpha$ radiation (1486.6 eV) was used to measure the XPS core levels spectra of O1s, C1s, N1s and Ti $2p_{3/2}$ with total resolution of 1 eV. Curve fitting was performed after a Shirley background subtraction by a Lorentzian–Gaussian method.

Results. The thymine layer ($d=13.66$ Å) on the surface of titanium oxide was obtained by thermal deposition in vacuum. Analysis of the measured XPS spectra shows that the N 1s spectra can be divided into two regions above 400 eV and around 398–399 eV. A higher energy peak is attributed to amino –N– sites that connect with single bonds. A peak at the lower binding energy can be attributed to imino species that include a double N=C bond. C 1s core level spectra contains components that can be uniquely assigned to the hydrocarbons C–C, C–H, carbon bound to nitrogen C–N, N–C–N, amide carbon N–C=O, and urea carbon N–C(=O)–N with characteristic binding energies of approximately 285, 286–287, 288, and 289 eV, respectively. The heating in vacuum at $T=50, 75, 100, 125, 150$ and 200°C does not effect on the structure of the sample and the film thickness of thymine film.

Conclusions. The polycrystalline titanium oxide layer on the Ti foil was obtained. The thin film of thymine on the titanium oxide surface has been obtained by thermal evaporation in vacuum. XPS investigation of influence of thermal treatment on X-Ray photoelectron spectra of thymine thin film showed that the thickness of the film to 200°C does not almost change. This indicates the formation of stable chemical bonds between the molecules $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ and the titanium oxide surface.

Keywords: thymine, titanium oxide, biomolecule – surface interaction, X-ray photoelectron spectroscopy

REFERENCES

- Kundu, J., Neumann, O., Janesko, B.G., Zhang, D., Lal, S., Scuseria, A.B.G.E., Halas, N.J. (2009) "Adenine and adenosine monophosphate (AMP) gold binding interactions studied by surface-enhanced raman and infrared spectroscopies" *J. Phys. Chem. C* No 113(32), pp. 14390-14397.
- Papadopoulou, E.; Bell, S. E. J. (2010) "Structure of Adenine on Metal Nanoparticles: pH Equilibria and Formation of Ag^+ Complexes Detected by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy" *J. Phys. Chem.* No 114, pp. 22644–22651.
- Barta, A., Popovych, N., Popovych, A., Tsud, N., Duchon, T., Veltruska, K., Bercha, S., Khalakhan, I., Gazova, Z., Matolin, V., Rizak, V. (2016) X-Ray photoelectron spectroscopy investigation of adenine thin film on titanium oxide surfaces ["Renthenofotoelektronni spektroskopichni doslidzhennya plivky adeninu na poverkhni oxydu tytanu"], *Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics* [Nauk. Visn. Uzhhorod. Univ. Ser. Fiz.], No 39, pp.36-44.
- Tsud, N., Bercha, S., Ševčíková, K., Acres, R. G., Prince K. C., Matolín, V. (2015), "Adenine adlayers on Cu(111): XPS and NEXAFS study", *J. Chem. Phys.*, No143, pp. 174704.
- Ptasińska, S., Styczyńska, A., Nixon, T., Mason, N.J., Klyachko, D.V., Sanche, L. (2008) "X-ray induced damage in DNA monitored by X-ray photoelectron spectroscopy" *J. Chem. Phys.* No 129, pp. 065102-1,6.
- Duncan, D.A., Pfisterer, J.H.K., Deimel, P.S., Acres, R.G., Fritton, M., Feulner, P., Barth J.V., and Allegretti, F. (2016), "Formation of a thermally stable bilayer of coadsorbed intact and deprotonated thymine exploiting the surface corrugation of rutile TiO_2 (110)", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, No 18, pp. 20433-20442.
- Barta, A.A., Chobal, O.I., Zayachuk, I.P., Rizak, V.M. (2015) "Ab-initio calculations of physical properties of the thymine bioinformation molecule" ["Pershopryntsydni rozrakhunky fizychnykh vlastivostey bioinformaciynoi molekuly timinu"], *Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics* [Nauk. Visn. Uzhhorod. Univ. Ser. Fiz.], No 38, pp.18-22.
- Wang, F. (2006) "Ionisation energy splitting of amino and imino N–K sites in cytidine", *Micro & Nano Letters* 1(1):23.
- Dmitri Y. Petrovykh, D.Y., Suda, H.K. Whitman, L.J. Tarlov, M.J, (2003) "Quantitative Analysis and Characterization of DNA Immobilized on Gold", *J. AM. CHEM. SOC.*, No 125, pp. 5219-5226.
- Jingfang, Z., David A. B., Rossen S., and Ralston, J., (2007), "Synthesis and Surface Structure of Thymine-Functionalized, Self-Assembled Monolayer-Protected Gold Nanoparticles", *Langmuir*, No 23, pp. 9170-9177.