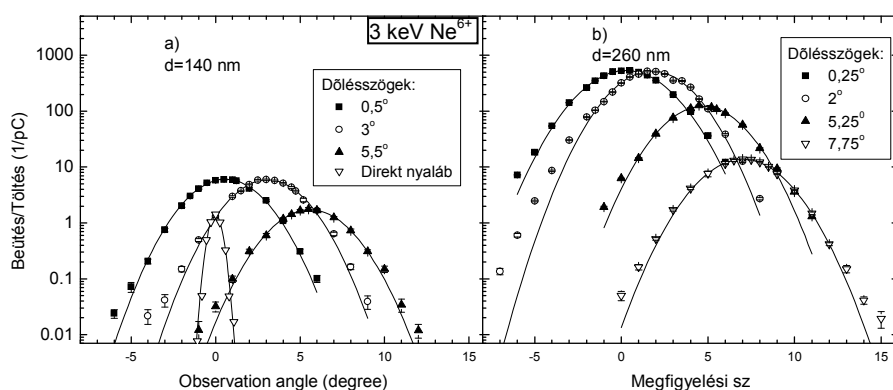


Beszámoló a PD50000 számú pályázathoz: Ionok kölcsönhatásai biológiailag aktív molekulákkal és szigetelő nano-strukturákkal

2005-2008 között folyó kutatási projektem az OTKA TO46905 pályázathoz kapcsolódott. A kutatás során, egyrészt lassú ionok szigetelő nanokapillárisokon való áthaladását vizsgáltuk a nemrég felfedezett ionterelés jelenségének [1] jobb megértése céljából, valamint tanulmányoztuk biológiai szempontból fontos kis molekulák ionbombázás hatására történő széttöredeződését, mely a sugárkárosodási folyamatok elemi szinten való megértését segíti elő egy nagy nemzetközi együttműködés keretein belül (Radiation Damage in Biomolecular Systems).

A munka egy gyors fejlesztéssel kezdődött. Kialakítottuk a kísérleti mérőhelyet az ATOMKI Elektron Ciklotron Rezonancia (ECR) ion forrásánál az ionok nanokapillárisokon való áthaladásának vizsgálatához. A kísérleteket vákuumkamrában végeztük el, melyet egy a saját terveim szerint készült elektrosztatikus ion-spektrométerrel szereltünk fel az áthaladt ionok szög- és töltéeloszlásának méréséhez. A spektrométer kis térszögből gyűjti be az ionokat, így a szögeloszlásokat forgatható körasztalra szerelve a spektrométer léptetésével vettük fel. A későbbiekben egy helyzetérzékeny Multi Channel Plate (MCP) detektort is beszereltünk, ami egy lépésben térképezi fel a szögeloszlásokat két dimenzióban.

Első targetjeink elektrokémiai oxidációval előállított, szorosan egymás mellé rendezett kapillárisokat tartalmazó, Al_2O_3 anyagú membránok voltak, melyeket Belgiumból kaptunk (UCL) egy együttműködés keretein belül. A membránok elülső és hátsó felülete fémréteggel volt bevonva a makroszkopikus feltöltődések elkerülése érdekében. Ezeknél a kapilláris mintáknál is tapasztaltuk az ionterelés jelenségét, nevezetesen hogy az ionok jelentős része képes áthaladni nagymértékben megdöntött kapillárisokon, úgy hogy az ionok a kapilláris irányába térülnek, anélkül, hogy megváltoztatnák töltésállapotukat. Ez a jelenség csak egy bizonyos idő után jelenik meg miután az ionnyalábot a kapillárismintára bocsátottuk. Ez annak a jele, hogy a terelést a kapillárisfalak önszervező módon történő feltöltődése okozza. Kezdetben az ionok becsapódnak a kapillárisok falaiba, feltöltik azokat, és az így kialakuló elektromos tér mind jobban és jobban eltéríti a később érkező ionokat, úgy hogy egyesek a kapillárisokból kijutnak. Egy idő után dinamikus egyensúlyi állapot alakul ki, melyet a kapillárisokba becsapódó és azon átjutott ionok aránya valamint a kapillárisok falain kialakuló feltöltött szigetektől elszivárgó áram együttesen határoz meg. Ez egy dinamikus önszervező folyamat, melyt először 2002-ben mutattak ki Stolterfoht és munkatársai polietilén tereftalátban (PET) létrehozott nanokapillárisokra [1]. Az 1. ábrán különböző kapillárismintákon áthaladt ionok különböző dőlésszögeknél felvett – általunk mért - szögeloszlásai láthatók az egyensúly kialakulása után. A szögeloszlások maximuma gyakorlatilag mindig egybeesik a minták dőlésszögével mutatva az ionterelés jelenségét. A transzmisszió 0° -nál a legnagyobb, de viszonylag nagy dőlésszögeknél ($7,5$ - 10°) is mérhető intenzitást kapunk. Megjegyzendő, hogy a minták $0,5$ - 1° dőlésszögnél már geometriailag zártak. A szöget, amelynél a transzmisszió a maximális $1/e$ -ad részére esik, terelési szögnek nevezzük, ami az ionterelési képességet jellemzi.



1. Ábra Al_2O_3 anyagú kapilláris mintákon áthaladó Ne^{6+} ionok szögeloszlása különböző dőlésszögeknel és különböző kapilláris átmérőknél: a) 140 nm, b) 260 nm.

Al_2O_3 anyagra mi mutattuk ki először az ionterelés jelenségét, első mérési eredményeinket melyeket ionspektrométerrel kaptunk, a Nanotechnology folyóiratban közzétettük [2]. Itt a kapillárisok gyártási technológiáját is bemutatjuk. Ez után egy hosszabb fejlesztési munka következett, melynek során kialakítottunk egy nagy érzékenyséű árammérő rendszert, és egy helyzetérzékeny Multi Channel Plate (MCP) detektort beépítésével lehetővé vált a kimeneti szögeloszlások egyetlen lépésben történő feltérképezése is. Az áramméréssel történő mérésre akkor van szükség, ha az átvitt ionáram olyan nagy, hogy a részecskék számlálása már nem lehetséges. Az eredeti ionspektrométer kisebb ionszám esetén működőképes, míg a kétdimenziós mérőrendszer használata az egészen kis intenzitások tartományában teszi lehetővé a méréseket.

A fejlesztés során végzett előzetes méréseinkről nemzetközi konferenciákon folyamatosan beszámoltunk. A tárgyidőszakban 3 előadást tartottam, és 5 posztert mutattunk be. Ezekből, és a 2008-ban elvégzett hosszabb mérésorozat eredményeiből egy nagyobb lélegzetű publikációt közzéadásra előkészítettünk. Vizsgáltuk az ionterelési képességet különböző ionenergiákon és kapillárisátmérőknél. Más anyagoknál tapasztaltakhoz hasonló módon, azt találtuk, hogy az ionterelési képesség az ionenergiával csökken. Megmértük az abszolút transzmissziót érzékeny árammérővel, széles energiatartományban. A transzmisszió mind alacsony és nagyenergiás tartományban kevesebb volt az egyszerű geometria kép alapján vártnál utalva a geometriai torzulásokra és a tükörtöltés effektusok lényeges szerepére. A kapillárisokon áthaladt ionok szögcsórása jóval nagyobb volt a kapillárisok nyílásszögénél. Ez az effektus elméletileg nem teljesen tisztázott, nagy valószínűséggel a kapillárisokban illetve azok kijáratánál kialakuló elektromos terek okozzák. Megmértük a kapillárison áthaladó ionok töltéeloszlását és azt tapasztaltuk, hogy az ionok nagy többsége megtartja eredeti töltésállapotát, jelezve, hogy nem kerültek a kapillárisfalak közelébe.

Az ionterelési jelenségek értelmezésére új egyszerű analitikus modelleket dolgoztam ki, a transzmisszió dőlésszögtől való függésének magyarázatára, és az abszolút transzmissziót befolyásoló tényezőket is elemeztem, pl. a kapillárisok dőlésszögeinek iránycsórását, tükörtöltés-erő hatásait. Ezek a 2008-as mérésorozattal történő összehasonlítás során nyerték elé végleges formájukat, közzétételükre a közeljövőben kerül sor. Bonyolult numerikus modellszámolásokat is végeztem, melyekkel értelmezni lehetett az ionterelés jelenségének kialakulását. Számszerű egyezést a kísérletekkel azonban ezen a területen nehéz elérni, mivel szigetelőkben

zajló vezetési jelenségek még nem kellően ismertek. A különböző ismeretlen paramétereinek megkeresése a numerikus számítások és kísérlet összevetésével hosszadalmas, ezért a kutatás jelenlegi szakaszában célszerűbb az analitikus modellek alkalmazása, még ha erős közelítéseket is tartalmaznak.

A helyzetérzékeny detektorral két-dimenzióban feltérképeztük a kapillárisokon áthaladt ionok szögeloszlásait, melyek nagyfokú körkörös szimmetriát mutattak. Ezzel az eszközzel jelentős ultraviola foton emissziót is megfigyeltünk, melyre az irodalomban nem találtunk utalást. Ez a kapillárisokban az ion - felület kölcsönhatások eredményeként jött létre. Azt tapasztaltuk, hogy a fotonok jelentős számban közelítőleg a kapillárisok tengelyeinek irányában lépnek ki a mintából. Ez az új megfigyelés további kutatásokat indíthat el, melyekkel az ion – szigetelő felület kölcsönhatások tanulmányozhatók. Ezen eredményeinket a Nuc. Inst. Meth. B. folyóiratban közzétettük [3].

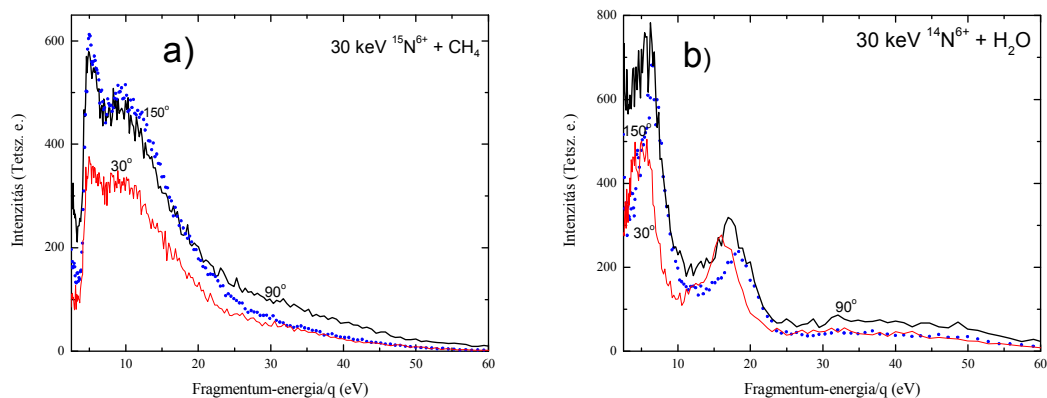
Sikerült kapillárisokat gyártanunk az ATOMKI-ben lévő ion-mikroszondával. Ezek polimetil-metakrilát (PMMA) polimer fóliák protonokkal történő besugárzása után maratással készültek. A 10 μm -es kapillárisok szabályos rendben töltik ki a fóliát. Ezek az ionterelés jelenségét azonban nem tudtuk kimutatni, mivel a hossz átmérő arány (5:1) lényegesen kisebb volt, mint a korábban használt kapillárisoknál. Ennél az aránynál ugyanis a kapillárisok még néhány fok dőlésszögnél is pusztán geometriailag áteresztik az ionok nagy részét, mely megnehezíti a terelt ionok kimutatását. Az átmérő csökkentéséhez a gyártási technika további fejlesztésére van szükség, melyen továbbra is dolgozunk.

Részt vettünk külföldi együttműködésekben, Hollandiában (KVI Groningen) vizsgáltuk polietilén-tereftalát (PET) valamint polikarbonát kapilláris mintákon a feltöltődés dinamikáját, a terelőképeség átmérőtől és ionenergiától való függését. Nyalábidót az ITS LEIF integrált infrastruktúra segítségével nyertünk, mely az FP6 európai uniós keretprogramban jött létre. A szögeloszlások időfüggésében érdekes oszcilláló viselkedést tapasztaltunk, mely az egyensúly beállta előtt a kapillárisokban időlegesen kialakuló, feltöltött szigeteknek köszönhető. Az eredményekből eddig egy közlemény jelent meg a Phys. Rew. A-ban [4], egy beküldés előtt áll és továbbiak várhatók.

A molekulák széttöredeződésének vizsgálatát egyrészt az ATOMKI Van de Graaff gyorsítójánál végeztük. 800 keV-os egyszeresen töltött ionokat ütköztettünk víz- és metánmolekulákkal. Egyszerre 13 szögben vettük fel az ütközések során keletkező molekulatöredékek energiaeoszlását, melyből azonosítottuk a különböző fragmentációs csatornákat. A mérések során a molekulatöredékek ütközése a viszonylag nagy sűrűségű háttérgázok molekuláival számottevő pontatlanságokat okoztak, melyeket csak korlátozott pontossággal tudtunk korrigálni. A vákuumrendszer költségigényes felújítására egyelőre nem tudtunk sort keríteni, és a gyorsító hosszas üzemszünete is hátráltatta ennek a mérésorozatnak a folytatását. A mérésekben a hibahatárt meghaladó anizotrópiát nem találtunk. Ezen az energián molekulák széttöredeződésének meghatározó mechanizmusa a molekulák direkt, többszörös ionizációja és azt követő Coulomb-robbanás. Alacsonyabb ütközési energiákon elektronbefogási folyamatok is nagy valószínűséggel lejátszódnak, melyek ugyancsak Coulomb-robbanáshoz vezethetnek, a céltárgymolekula többszörös elektronvesztése miatt. A méréseket ezért alacsonyabb energiákra is kiterjesztettük, mert itt új effektusokat vártunk.

Az alacsony energiás méréseket kezdetben az ATOMKI ECR ionforrásánál terveztük. Ez azonban problémákba ütközött, mivel csak egy kisméretű vákuumkamra állt a rendelkezésünkre, melybe nehéz lett volna integrálni a kétfajta kísérletet (a kapillárisok vizsgálatát is ebben végeztük). Sikerült viszont nyalábidót szereznünk a franciaországi GANIL intézetben az ITS LEIF együttműködés keretében. Itt az ARIBE létesítmény ECR forrásánál végeztük kísérleteinket. A kutatást a TÉT alapítvány is támogatta (magyar-francia TÉT pályázat, F-30/06).

Egyik fő célkitűzésünk a molekulatöredékek szögeloszlásában anizotrópiák kimutatása volt. Korábban vízmolekulák fragmentációja esetén megfigyelték, hogy a hidrogénion-molekulatöredékek nagyobb intenzitással emittálódnak a nyalábbhoz képest merőleges irányban, mint azzal közelítőleg egyező, vagy ellentétes irányokban. Ezt azzal magyarázták, hogy a széttöredezést előidéző lövedék ion nagyobb valószínűséggel tud elektronokat befogni, ha a vízmolekulában a hidrogén-magok a nyalábra merőleges irányban állnak. Ehhez hasonló effektusok felderítését terveztük különböző kis molekuláknál, melyek az élő szervezetek sugárkárosodásában vagy annak modellezésében szerepet játszhatnak. Hogy az anizotrópiának a molekula szimmetriájának fokától való függését is vizsgáljuk, H_2O , CH_4 , C_6H_6 , H_2S molekulák széttöredeződését vizsgáltuk N^{6+} , O^{7+} hidrogénszerű ionokkal való ütközések során a 15-70 keV-os ütközési energiatarományban. A fragmentumok energia spektruma hasonló volt ahhoz, amit a nagyenergiás ütközéseknél kaptunk, de nagyobb fragmentum energiánál is megjelentek csúcsok a sokszoros elektron befogási folyamatoknak köszönhetően, melyek lassú nagytöltésű ionokkal való ütközésekben nagy valószínűséggel játszódnak le. Energiafüggő anizotróp spektrumokat találtunk az fragmentumok eloszlásában minden vizsgált molekulánál. Ezek többnyire a lövedék utóhatásainak illetve direkt mag-mag ütközéseknek tulajdoníthatók. A szimmetrikus metán molekulánál orientációs effektusok nem is várhatók. A megfigyelt anizotrópiákat a 2. a) és b) ábrán mutatjuk be, metánra és vízre N^{6+} lövedék esetében.



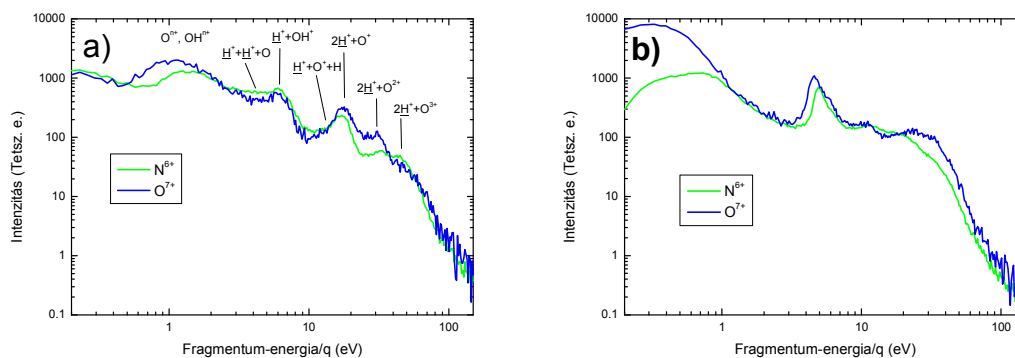
2. a) és 2. b) Ábra Molekulatöredékek energiaspektruma a nyalábirányhoz képest különböző szögeknél az ábrákon jelölt ütközési rendszereknél. Piros vonal 30°, fekete 90°, kék pontozott vonal 150°.

Látható, hogy metán esetében, 20 eV fragmentum-energia alatt, kis szögeknél kevesebb fragmentum lép ki. Ez a lövedékion taszító utóhatásainak köszönhető, mely a töltött molekulatöredékeket hátrafelé löki, a nyalábbal ellentétes irányban. Nagyobb fragmentum-energiáknál, ahol többszörös ($n > 3$) elektron befogás a jellemző fragmentációt előidéző folyamat, szimmetrikus szögeloszlás figyelhető meg, mely 90°-nál maximális. Ezek a folyamatok kis ütközési paraméterekhez tartoznak, ahol a lövedék és molekulatöredékek centrumai közel kerülnek egymáshoz és direkt

impulzusátadás valósul meg a centrumok között. Ez jelentősen befolyásolja a Coulomb robbanás folyamatát. A lövedék jellemzően a 90° -os irányba löki meg a molekulatöredékeket, ez a magyarázata az intenzívebb molekula töredék kilöködésnek ebben az irányban. Víznél is megfigyelhetjük a hasonló típusú anizotrópiákat, a 17 eV körüli csúcson azonban ettől eltérő viselkedést figyeltünk meg. A csúcs intenzívebb 90° -nál kisebb szögeknél, mint arra szimmetrikusan a nagyobb szögeknél. Ez nem magyarázható az előző két effektussal, utalva arra, hogy itt a molekula-orientációs effektusok is szerepet játszhatnak a fragmentációs folyamatokban.

A kutatásnak váratlan eredményei is voltak. A szintén hidrogénszerű O^{7+} lövedék esetén is vizsgáltuk a metánmolekulák fragmentációját és lényegesen más energia-spektrumokat kaptunk, mint N^{6+} lövedék esetén. Ez meglepő eredmény volt, hiszen a két ion töltése alig különbözik egymástól. A különböző csúcsok aránya teljesen más volt a két esetben, azt jelezve, hogy a különböző többszörös elektron befogási folyamatok nagyon eltérő valószínűséggel valósulnak meg a két ion esetében. Felvetődött annak lehetősége is, hogy a különbségekben belső héjról történő elektron-befogási folyamatok is szerepet játszanak, melyek nagymértékben függenek a lövedékion töltésétől. Ezek autoionizációs folyamatokhoz vezetnek, megváltoztatva a molekula töltésállapotát a Coulomb robbanás előtt. Ezen eredmények konferenciákon majd folyóiratokban közlésre kerültek [5-6], és nagy érdeklődést váltottak ki elméleti csoportok körében. Az egyik ilyen csoport előzetes számolásainak eredményei alátámasztják kísérleti megfigyeléseinket.

Az orientációs effektusok létének további megerősítése céljából a H_2S molekulával kezdtünk el kísérletezni, mely hasonló szimmetriával rendelkezik, mint a vízmolekula. Orientációs effektusokra utaló anizotrópiákat itt viszont nem figyeltük meg. Vizsgáltuk még, hogy a metánmolekulánál tapasztalt lövedékiontól való függés más molekulánál is tapasztalható-e? Víz- és H_2S molekulákat vizsgáltunk ebből a szempontból. A 3. ábrán mutatjuk be ezen eredményeinket.



3. a) és 3. b) Ábra Molekulafragmentumok energiaspektrumának összehasonlítása különböző lövedékeknel: 60 keV N^{6+} , 70 keV O^{7+} ; **a)** H_2O , **b)** H_2S target esetén. Víznél bejelöltük a megfelelő fragmentációs csatornákat. Megfigyelési szög: 90° .

Jól látható, hogy a fragmentumok energiaspektruma N^{6+} és O^{7+} lövedékre más és más minkét molekula esetében. Ez azt mutatja, hogy a fragmentáció módja általában érzékenyen függ a lövedékion töltésétől. Az eredményeink magyarázatára modellszámításokat kezdtünk, illetve együttműködünk elméleti csoportokkal. Friss eredményeink közlését a közeljövőben tervezzük.

- [1] N. Stolterfoht, J.-H. Bremer, V. Hoffmann, R. Hellhammer, D. Fink, A. Petrov, B. Sulik, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 13320.
- [2] S. Mátéfi-Tempfli, M. Mátéfi-Tempfli, L. Priaux, Z. Juhász, S. Biri, É. Fekete, I. Iván, F. Gáll, B. Sulik, *Gy. Víkor, J. Pálincás, N. Stolterfocht, Nanotechnology* 17 (2006) 3915.
- [3] Z. Juhász, B. Sulik, S. Biri, I. Iván, K. Tökési, É. Fekete, S. Mátéfi-Tempfli, M. Mátéfi-Tempfli, *Gy. Víkor, E. Takács, J. Pálincás, Nucl. Instr. and Meth. B* 267 (2009) 321.
- [4] N. Stolterfoht, R. Hellhammer, D. Fink, B. Sulik, Z. Juhász, E. Bodewits, H. M. Dang, and R. Hoekstra, *Phys. Rev. A* 79 (2009) 022901.
- [5] Z. Juhász, J. -Y. Chesnel, F. Frémont, A. Hajaji, B. Sulik, *Radiation Damage in Biomolecular Systems: Proceedings of the 5th International Conference. RADAM 2008. Debrecen, Hungary, 13-15 June, 2008, AIP Conference Proceedings* 1080 (2008) 118.
- [6] Z. Juhász, B. Sulik, F. Frémont, A. Hajaji, J.-Y. Chesnel, *Nucl. Instr. and Meth. B*, 267 (2009) 326.