

УДК: 535.333; 537.534.8

## ИОННО-ФОТОННАЯ ЭМИССИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

**В.В. Бобков, С.П. Гоков, В.В. Грицына, Д.Е. Нарушевич,  
 А.Л. Улыбкин, Д.И. Шевченко**

*ПНІЛ ІП, фізико-технічний факультет, Харківський Національний Університет,  
 пл. Свободи, 4, г. Харків, Україна, Е-mail: plip@lin.com.ua*

Поступила в редакцию 21 ноября 2006г.

В работе проведено исследование спектров излучения, наблюдающегося при бомбардировке ионами  $\text{Ar}^+$  органических систем, в состав которых входит органический краситель - эозин (ЭО), с целью установления основных характеристик фотонной эмиссии: спектрального состава и квантового выхода излучения, энергетического распределения выбитых возбужденных частиц. Исследования производились в области длин волн  $250,0 \div 800,0$  нм. На основе данных по квантовому выходу излучения, испущенного возбужденными частицами, связанными с химическим составом исследуемых мишней, была сделана оценка количества этих частиц, выбиваемых одним падающим ионом. Анализ пространственного распределения излучения над поверхностью мишени позволил оценить эффективное значение кинетической энергии выбитых возбужденных частиц. Исходя из полученных данных, были сделаны предположения о процессах, протекающих в рассматриваемых органических системах.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** ионно-фотонная эмиссия, органические красители, пространственное распределение излучения, выход излучения.

В последние десятилетия широкое развитие получили исследования, объединяющие довольно далекие области науки: электронику и биохимию. Их симбиоз дал развитие новому направлению науки - биоэлектронике (молекулярной электронике) [1]. Разработка функциональных узлов молекулярной электроники стимулировала интерес к исследованию органических молекулярных структур, создаваемых на основе типа мицелл - адсорбированных молекул сложных органических соединений. В работе проведено исследование спектров излучения, наблюдающегося при бомбардировке ионами  $\text{Ar}^+$  органических систем, в состав которых входит органический краситель - эозин (ЭО), с целью установления основных характеристик фотонной эмиссии: спектрального состава и квантового выхода излучения, энергетического распределения выбитых возбужденных частиц. Особенностью красителя ЭО является то, что в его структурную формулу входят атомы Na и K, присоединенные к ядру молекулы через группы - OH, -COOH, в которых атом водорода замещен атомом Na или K.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

При исследовании с помощью ионных пучков сложных органических систем очень важным является химическое окружение молекул в образце. Следовательно, необходимо учитывать способ приготовления образцов исследуемых органических систем. В настоящей работе использовались два типа мишней: 1) таблетка: порошок ЭО, спрессованный с помощью специальной пресс-формы, без каких-либо примесей; 2) насыщенные водный и спиртовой растворы ЭО, а также спиртовые насыщенные растворы холестерина (Х) и смеси (ЭО+Х), нанесенные на поверхность пористого графита и высушенные в вакууме. Бомбардировка проводилась ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 20 кэВ и плотностью тока  $5\text{-}10 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$ . Мишень располагалась таким образом, что можно было регистрировать как суммарное излучение поверхности и ореола над ней, так и только ореола свечения. Спектры излучения в области длин волн  $250,0 \div 800,0$  нм записывались с помощью фотоэлектрической системы регистрации, работающей в режиме счёта фотонов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 приведены участки спектров свечения исследованных мишней. Анализ полученных спектров свечения показал, что для всех типов мишней наблюдается излучение возбужденных атомов водорода ( $\lambda\lambda 410,1 \text{ нм } \text{H}_\delta; 434,0 \text{ нм } \text{H}_\gamma; 486,1 \text{ нм } \text{H}_\beta; 656,2 \text{ нм } \text{H}_\alpha$  серии Бальмера), радикала CH ( $\lambda 431 \text{ нм}$ , Q-кант перехода  $^2\Delta - ^2\Pi$  и  $\lambda 387 \text{ нм}$ , R-кант перехода  $^2\Sigma - ^2\Pi$ ). Для мишней, в состав которых входил краситель ЭО, наблюдается ряд линий спектров Na I и K I, испущенных возбужденными атомами натрия и калия. Наиболее интенсивными среди них являются резонансные дублеты:  $\lambda\lambda 588,9$  и  $589,6$  нм Na I, и  $\lambda\lambda 766,4$  и  $769,8$  нм K I. Кроме того, в спектрах свечения мишней, содержащих краситель, наблюдается широкая молекулярная полоса ( $\lambda\lambda 450,0 \div 600,0$  нм) с рядом слабо выраженных кантов.

Для эмиссий основных спектральных линий был определен квантовый выход излучения  $\gamma_\lambda$  - число фотонов исследуемой длины волны, приходящееся на один падающий ион (табл. 1). Из таблицы видно, что наибольшее значение  $\gamma_\lambda$  наблюдается для линий щелочных металлов Na и K, причем, наличие холестерина в мише-

ни уменьшает это значение примерно на порядок. Что касается эмиссий CH, H<sub>β</sub>, H<sub>α</sub>, то, несмотря на некоторый разброс абсолютных значений, их относительные интенсивности (в сравнении с  $\gamma_\lambda$  для CH данные приведены в скобках) практически одинаковы.

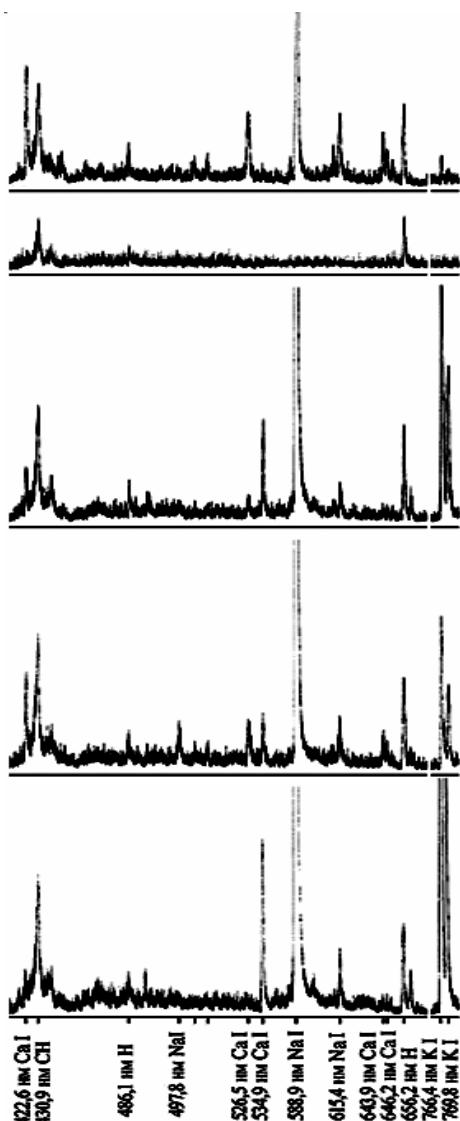


Рис. 1. Участки спектров свечения для исследованных мишеней:

а) осадок насыщенного спиртового раствора смеси (ЭО+Х) на поверхности пористого графита.

б) осадок насыщенного спиртового раствора X на поверхности пористого графита

в) осадок насыщенного спиртового раствора красителя ЭО на поверхности пористого графита

г) осадок насыщенного водного раствора красителя ЭО на поверхности пористого графита

д) прессованная таблетка красителя ЭО

Таблица 1. Квантовый выход излучения основных эмиссий

Кв. выход	$\gamma_\lambda, 10^{-6}$ фот/ион ( $\gamma_\lambda^{\text{отн}}$ )					
Эмиссия	431,2 нм, CH	486,1 нм, H <sub>β</sub>	656,2 нм, H <sub>α</sub>	588,9 нм, 589,6 нм, Na IR	766,4 нм, K IR	769,8 нм, K IR
мишень ЭО, табл.	4,4 (1)	1,6 (0,4)	21,7 (4,9)	1024 (233)	890 (202)	590 (134)
мишень ЭО, водн. р-р.	4,8 (1)	1,6 (0,3)	21,7 (4,5)	257 (53,5)	190 (40)	110 (23)
мишень ЭО, сп. Р-р	3,3 (1)	1,2 (0,4)	15,3 (4,6)	647 (196)	688 (208)	290 (88)
мишень ЭО+Х, сп. р-р	3,3 (1)	1,5 (0,45)	16,5 (5)	47,1 (14,3)	47 (14,2)	28 (8,5)
мишень X	1,7 (1)	0,5 (0,3)	8,9 (5,2)	—	—	—

На основі даних по квантовому выходу излучения, испущенного возбужденными частицами, связанными с химическим составом исследуемых мишеней, была сделана оценка количества этих частиц, выбиваемых одним падающим ионом (таблица 2). Как следует из таблицы, наблюдается существенное уменьшение числа возбужденных атомов Na и K, выбитых из мишеней смеси красителя с холестерином.

Таблица 2. Число возбужденных частиц, выбитых одним падающим ионом

Мишень	$n^*, 10^{-5}$ част./ион			
	H	CH	Na	K
ЭО, таблетка	300	4	120	140
ЭО, водн. р-р.	210	5	40	50
ЭО, сп. р-р.	120	3	65	100
ЭО+Х, сп. Р-р.	50	3	5	7
X, сп. р-р.	13	2	—	—

Анализ пространственного распределения излучения над поверхностью мишени, выполненный согласно методике, изложенной в [2], позволил оценить эффективное значение кинетической энергии выбитых возбужденных частиц. На рис.2 приведены графики зависимости интенсивности излучения  $I$  для резонансного дублета  $\lambda\lambda 588,9$  и  $589,6$  нм Na I от расстояния  $l$  до поверхности мишени (для чистого красителя: ЭО - таблетка, ЭО - спиртовый раствор, ЭО - водный раствор). На рис.3 приведена аналогичная зависимость для мишени - смеси ЭО+Х.

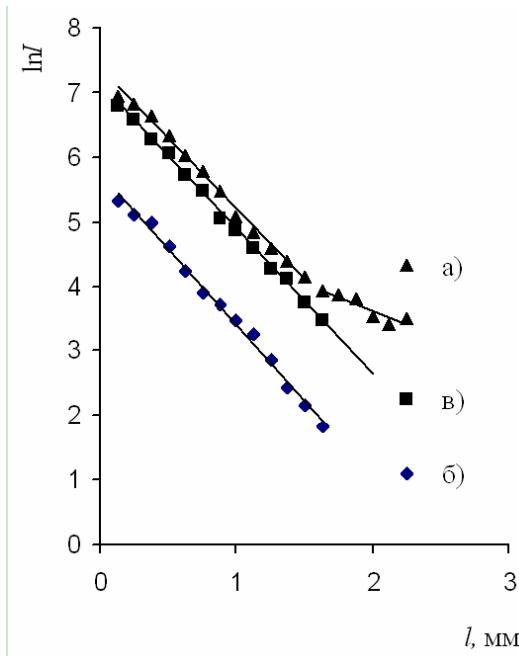


Рис.2. Зависимость интенсивности излучения резонансного дублета атома Na от расстояния до поверхности мишени.

- а) мишень-таблетка ЭО,
- б) насыщенный водный раствор ЭО,
- в) насыщенный спиртовой раствор ЭО.

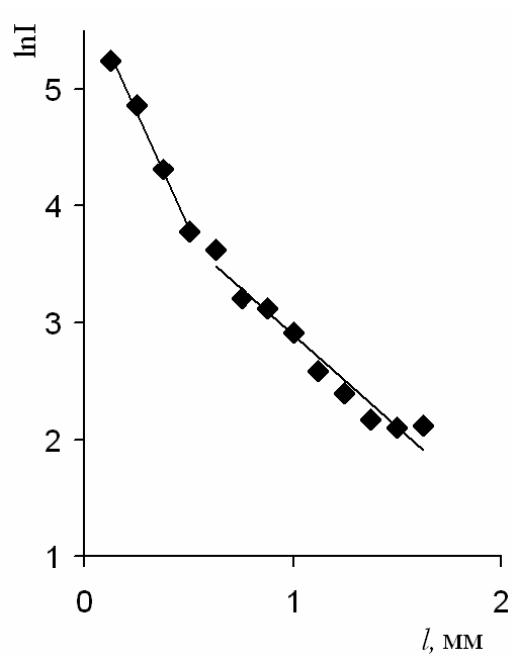


Рис.3. Зависимость интенсивности излучения резонансного дублета атома Na от расстояния до поверхности мишени ЭО+Х.

Оценка кинетической энергии выбитых возбужденных частиц показала, что атомы водорода покидают поверхность мишени с кинетической энергией  $\sim 20$  эВ. Кинетическая энергия молекул CH менее 1 эВ. Атомы Na, выбитые из мишеней чистого красителя (рис.2) имеют кинетическую энергию  $\sim 150$  эВ и  $\sim 1000$  эВ. Для мишеней ЭО+Х (рис.3) наблюдается излучение группы медленных атомов Na с кинетической энергией  $\sim 20$  эВ. Малые значения кинетической энергии 1÷20 эВ свидетельствуют об образовании возбужденной частицы при

развале сложного комплекса, в то время как высокие значения кинетической энергии связаны с процессами прямого выбивания частиц.

Исходя из полученных данных, можно сделать некоторые предположения о процессах, протекающих в рассматриваемых органических системах. Известно [3], что в растворах происходит диссоциация красителя ЭО на ионы: анионный остаток красителя и катион натрия (калия). Степень ионизации красителя определяется двумя параметрами: растворимостью красителя в растворителе и ионизирующей способностью растворителя. Об ионизирующей способности различных растворителей можно судить по их диэлектрическим проницаемостям (диэлектрическим постоянным). Диэлектрическая постоянная воды (78,3) втрое превышает диэлектрическую постоянную этилового спирта (25,2), следовательно, можно ожидать, что степень ионизации красителя ЭО в воде выше, чем в этиловом спирте. Однако, согласно нашим данным (Таблица 1) квантовый выход излучения эмиссий атомов Na и K выше для случая спиртового раствора. Это может быть связано с лучшей растворимостью ЭО в спирте. При формировании осадка на поверхности пористого графита анионный остаток красителя удерживается на поверхности за счет действия ионных сил [4], а некоторое количество атомов натрия (калия) находится в свободном, несвязанном состоянии. Это приводит к тому, что количество возбужденных атомов натрия (калия) со значительной кинетической энергией (свыше 100 эВ) выбивается больше из осадка на поверхности пористого графита насыщенного спиртового раствора красителя ЭО, чем водного раствора. При наличии в растворе холестерина, благодаря наличию у него полярной гидроксильной группы OH, молекулы холестерина окружают Na (K), образуя мицеллы. Вследствие этого существенно уменьшается вероятность прямого выбивания атомов Na (K) из этого комплекса.

## ВЫВОДЫ

В работе было проведено исследование спектрального состава, квантового выхода и пространственного распределения излучения возбужденных частиц, выбитых ионами аргона с поверхности ряда органических систем, в состав которых входит органический краситель эозин.

Установлено, что для всех исследованных мишеней наблюдается излучение возбужденных атомов водорода (линии серии Бальмера) и молекулярные полосы радикала CH. Если в состав органической системы входит краситель эозин, то наблюдается ряд линий спектров Na I и K I.

Из полученных в работе данных по квантовому выходу излучения наблюдаемых эмиссий было определено полное число выбитых возбужденных атомов водорода, натрия, калия и молекул CH.

Из анализа полученных данных по квантовому выходу и пространственному распределению излучения резонансного дублета спектра Na I предположена схема процессов, протекающих в рассматриваемых органических системах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Monahan A.R., Wlossey D.F. The aggregation of aniline dyes molecules in soluble //J. Phys. Chem. - 1970. - V.74, № 23. - P.4014 – 4021.
- Грицына В.В., Коваль А.Г., Коппе В.Т., Гоков С.П. Исследование излучения возбужденных частиц, отлетающих от поверхности медной мишени при ионной бомбардировке //Оптика и Спектроскопия. - 1995. - Т.78, № 2. - С.212–216.
- Бородин В.Ф. Химия красителей. - М.: Мир, 1981. - 245с.
- Варфоломеев С.Д. Биосенсоры //Соросовский образовательный журнал. - 1997. - №1. - С.45–49.

## ION-PHOTON EMISSION OF ORGANIC SYSTEMS

**V.V. Bobkov, S.P. Gokov, V.V. Gritsyna, D.E. Narushevich, A.L. Ulybkin, D.I. Shevtshenko**

*V. Karazin Kharkov National University, Svobody Sq., 4, Kharkov 61077, Ukraine*

*E-mail address: plip@lin.com.ua*

In this work the investigation of emission spectra observed at  $\text{Ar}^+$  ions bombardment of organic systems inclusive an organic dye eosin (EO) were done to ascertain main characteristics of photon emission: spectral composition and quantum yields of emissions, and energy distribution of sputtered excited particles .The experiments were conducted in wavelength range: 250,0–800,0nm. Basing on the data of quantum yields of radiation emitted by excited particles, some evaluations of a number of these particles sputtered by one incident ion were done. The analysis of spatial distribution of radiation above the target surface allowed estimating effective values of kinetic energies of sputtered excited particles. On the base of obtained data some suppositions about processes going in analyzed systems were done.

**KEY WORDS:** ion-photon emission, organic dye, spatial distribution of radiation, yields of radiation.