

УТВОРЕННЯ ЗБУДЖЕНИХ ЧАСТИНОК ПРИ ІОННОМУ БОМБАРДУВАННІ ОРГАНІЧНИХ БАРВНИКІВ

І.О. АФАНАСЬЄВА, В.В. БОБКОВ, С.П. ГОКОВ, В.В. ГРИЦИНА,
О.В. СУХОСТАВЕЦЬ, Д.І. ШЕВЧЕНКО

УДК 535.376
©2010

Національний університет ім. В.Н. Каразіна
(Просп. Курчатова, 31, Харків 61108; e-mail: *afaninna@i.ua*)

Проведено дослідження головних параметрів іонно-фотонної емісії при бомбардуванні органічних об'єктів пучком іонів Ag^+ . Визначено спектральний склад, квантовий вихід та просторовий розподіл випромінювання вибитих збуджених частинок. На базі одержаних результатів зроблено висновки щодо механізму утворення збуджених частинок.

$mK \cdot cm^{-2}$. Мішень розташовували таким чином, щоб реєструвати загальне випромінювання як поверхні мішені, так і області над нею (ореола). Емісійні спектри в діапазоні довжин хвиль 250,0–800,0 нм реєстрували фотоелектричною системою, що працює в режимі рахунку окремих імпульсів.

Як відомо [1], в дослідженнях за допомогою іонних пучків складних органічних систем є важливим хімічне оточення молекул у мішені. Внаслідок цього необхідно враховувати спосіб виготовлення мішеней досліджуваних органічних систем. У роботі досліджували три типи мішеней: 1) рідка мішень: гліцерин і розчин у гліцерині барвників (еріохром чорний (ЕЧ); родамін 6Ж (Р6Ж); бромтимоловий синій (БТС); бромфеноловий синій (БФС); метиленовий блакитний (МБ)), що були нанесені на поверхню пористого графіту; 2) мішень-таблетка, виготовлена з порошку вищезгаданих барвників, а також метилового жовтогогарячого (МЖ) і еозину (ЕО) за допомогою прес-форми без будь-яких домішок; 3) насичений водний і спиртовий розчини барвників (МЖ, ЕЧ, ЕО), нанесені на поверхню пористого графіту й висушені у вакуумі.

1. Вступ

В останні десятиліття широкий розвиток одержали дослідження процесів, що протікають при взаємодії іонів середніх енергій з поверхнею твердих тіл. Серед них важливе місце займають дослідження явища іонно-фотонної емісії (ІФЕ), що полягає у вибиванні збуджених частинок з подальшим випромінюванням ними фотонів. Пов'язано це з тим, що тільки в цих дослідженнях можна одночасно одержати інформацію не тільки про природу частинок, що відлітають і їхню кінетичну енергію, але і визначити характер розподілу частинок за збудженими станами.

У ролі мішеней досліджували однокомпонентні сполуки (метали, напівпровідники), складні сполуки (оксиди й галогеніди), сплави, а в останні роки й органічні сполуки. При цьому, чим складніше досліджувана мішень, тим більше число різних процесів приводить до утворення збуджених частинок, що відлітають від поверхні при її бомбардуванні іонами середніх енергій. У роботі представлено результати дослідження основних параметрів ІФЕ (спектральний склад, квантовий вихід і просторовий розподіл випромінювання збуджених частинок, що відлітають від поверхні) з метою з'ясування процесів, що приводять до формування збуджених частинок при іонному бомбардуванні органічних барвників.

2. Метод експерименту

Бомбардування органічних мішеней проводили іонами Ag^+ з енергією 20 кеВ і густиною струму 10–20

3. Дослідження спектрів ІФЕ низки органічних об'єктів

3.1. Спектральний склад та квантовий вихід випромінювання

В оптичних спектрах випромінювання збуджених частинок, вибитих з поверхні рідких мішеней, присутні лінії випромінювання атома водню (серія Бальмера), смуга молекули CN і дуже слабка за інтенсивністю резонансна лінія атома Na (для МЖ й ЕЧ). В оптичних спектрах випромінювання збуджених частинок, вибитих з поверхні твердих мішеней другого й третього типу, теж спостерігалися лінії атома водню й смуга молекули CN . Серед них основними емісіями, які спостерігалися в спектрах всіх досліджених мішеней, були лінії $\lambda = 486,1$ нм H_{β} ; 656,2 нм H_{α} і смуга

Значення квантового виходу випромінювання

Емісія λ, нм	Інтерпретація	$\gamma_\lambda, 10^{-6}$ фотон/іон								
		МЖ			ЕЧ			ЕО		
		табл.	спирт. р-н	водн. р-н	табл.	спирт. р-н	водн. р-н	табл.	спирт. р-н	водн. р-н
431,2	Q-конт переходу $^2\Delta \rightarrow ^2\Pi$, СН	5,5 (1)	1,7 (0,3)	1,6 (0,3)	2,6 (1)	4,3 (1,7)	3,1 (1,2)	4,4 (1)	3,3 (0,75)	4,8 (1,1)
486,1	$4d\ ^2D \rightarrow 2p\ ^2P^0$, Н β	3,3 (1)	0,7 (0,2)	0,9 (0,3)	1,8 (1)	1,6 (0,9)	1,1 (0,6)	1,6 (1)	1,2 (0,75)	1,6 (1)
568,2	$4d\ ^2D \rightarrow 3p\ ^2P^0$, Na I	13,0	2,6	5,0	19,0	4,4	13,5	13,8	5,8	3,2
568,8		(1)	(0,2)	(0,4)	(1)	(0,2)	(0,7)	(1)	(0,4)	(0,2)
588,9	$3d\ ^2P^0 \rightarrow 3s\ ^2S$, Na I	1200,0	500,0	1250,0	2190,0	365,0	1140,0	1270,0	650,0	240,0
589,5		(1)	(0,2)	(0,4)	(1)	(0,2)	(0,7)	(1)	(0,4)	(0,2)
656,2	$3d\ ^2D \rightarrow 2p\ ^2P^0$, Н α	53,1 (1)	15,1 (0,3)	12,0 (0,2)	15,4 (1)	22,5 (1,5)	17,8 (1,2)	21,7 (1)	15,3 (0,7)	21,7 (1)
766,4	$4p\ ^2P^{0,3/2} \rightarrow 4s\ ^2S_{1/2}$, K I	–	–	–	–	–	–	890,0 (1)	690,0 (0,8)	190,0 (0,2)
769,8	$4p\ ^2P^{0,1/2} \rightarrow 4s\ ^2S_{1/2}$, K I	–	–	–	–	–	–	590,0 (1)	290,0 (0,5)	110,0 (0,2)

га $\lambda = 431,2$ нм (Q-конт переходу $^2\Delta \rightarrow ^2\Pi$) молекули СН. Крім того, спостерігалася серія емісій атомів Na й K (відповідно до наявності їх у структурній формулі барвника). Для барвника МЖ спостерігалася серія кантів (372,4; 377,4; 382,6; 367,9; 395,4 нм) смуги молекули Na₂. Також для цих двох типів твердих мішеней спостерігалася широка молекулярна смуга з великою кількістю слабо виражених кантів, що, імовірно, зумовлена випромінюванням багатоатомної молекули невстановленої природи.

Було проведено розрахунки квантового виходу випромінювання (γ_λ) – число фотонів певної довжини хвилі, що приходить на один падаючий іон – для всіх досліджених мішеней. Порівняння відносно значення квантового виходу випромінювання для основних емісій (656,2 нм Н α ; 486,1 нм Н β ; 431,2 нм СН), які спостерігалися при дослідженні випромінювання частинок, вибитих з рідких мішеней і мішеней-таблеток, показало, що співвідношення квантових виходів для гліцерину й розчинів-барвників у гліцерині майже не відрізняється й становить 43:2, 1:1, хоча присутність барвника у розчині збільшує абсолютне значення квантового виходу майже на порядок. Для мішеней-таблеток це співвідношення істотно змінюється і є характерним для кожного з барвників: МЖ – 9,5:0,6:1 (5,7); Р6Ж – 11,6:0,4:1 (3,6); БТС – 6,4:0,55:1 (4,5); БФС – 4,5:0,4:1 (3,4); МБ – 4,8:0,5:1 (2,4); ЕЧ – 5,9:0,7:1 (2,6); ЕО – 5,0:0,4:1 (4,4). У дужках наведені абсолютні значення квантового виходу випромінювання в одиницях 10^{-6} фотон/іон. Для барвників, у

структурну формулу яких входить Na (МЖ, ЕЧ), у спектрах випромінювання частинок, вибитих з їхнього розчину в гліцерині, практично не спостерігаються лінії атома Na. Пов'язано це, швидше за все, з тим, що у гліцерині барвник дисоціює на іони (негативно заряджений остов барвника та позитивно заряджений іон лужного металу), а наявність полярної гідроксильної групи СООН приводить до утворення міцел [2]. При іонному бомбардуванні основний внесок у число частинок, що відлітають, дають осколки гідроксильної групи. Для мішеней-таблеток квантовий вихід випромінювання резонансного дублета спектра Na I на три порядки перевищував значення квантового виходу випромінювання основних емісій. Внаслідок того, що для розчинів барвників у гліцерині випромінювання атомів Na практично не спостерігається, надалі розглянемо результати дослідження тільки твердих мішеней. У таблиці наведено абсолютні значення квантового виходу випромінювання вибитих збуджених частинок для основних емісій і найбільш інтенсивних ліній спектрів Na I й K I для всіх досліджених у роботі твердих мішеней. У дужках дано відносні значення квантового виходу, де γ_λ таблетки взято за 1.

Видно, що абсолютні значення квантового виходу випромінювання частинок лужних металів (ЛМ) істотно вищі, ніж частинок водню й молекули СН, причому максимальний квантовий вихід випромінювання (γ_λ ліній спектрів ЛМ) спостерігається для мішеней-таблеток. Що стосується висушених розчинів барв-

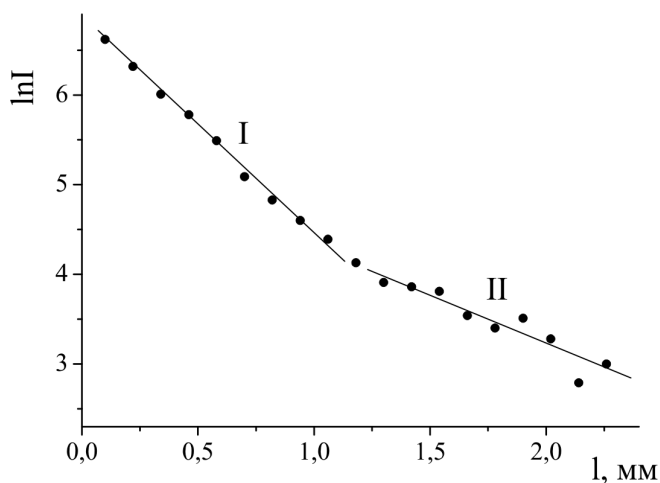


Рис. 1. Просторовий розподіл випромінювання атома Na. Лінія $\lambda = 588,9$ нм Na I; мішень – ЕО, таблетка; $E_k = 107$ еВ (I); $E_k = 944$ еВ (II)

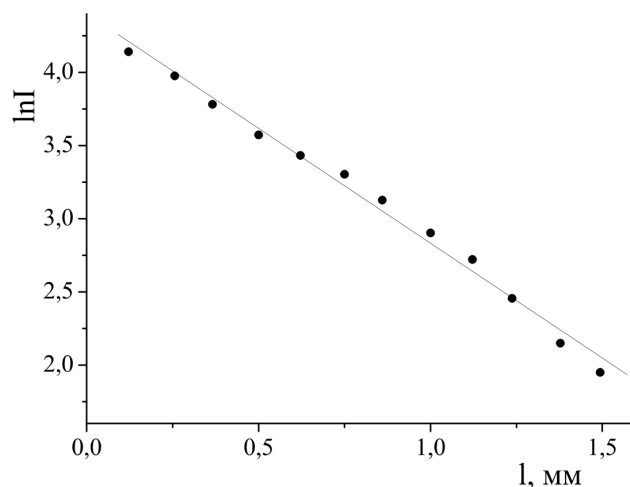


Рис. 2. Просторовий розподіл випромінювання збудженого атома водню. Лінія $\lambda = 656,2$ нм $H\alpha$; мішень – МО, таблетка; $E_k \sim 14$ еВ

ників, то для МЖ й ЕЧ γ_λ для ліній спектра Na I вище для спиртових розчинів у порівнянні з відповідними водними розчинами. Для розчинів ЕО спостерігається зворотне співвідношення значень для ліній спектрів Na I й К I. Для ліній основних емісій такої закономірності немає. Пояснити отримані результати можна в такий спосіб. Згідно з [3], барвники при розчиненні дисоціюють на іони: негативно заряджений кістяк молекули барвника й позитивно заряджений іон ЛМ. Іонізаційна здатність розчинника визначається діелектричною сталою, яка для води дорівнює 80,4 і для етилового спирту дорівнює 27,8 [4]. Як видно з таблиці, для барвників МЖ й ЕЧ дійсно спостерігається більший вихід збуджених атомів Na саме для водних розчинів. Інше співвідношення для ЕО, імовірно, зумовлене тим, що ЕО слабо розчиняються у воді. Згідно з [5], МЖ добре розчиняється у воді й слабо у етиловому спирті, ЕЧ розчиняється в етиловому спирті й до 70% у воді, а ЕО розчиняється у етиловому спирті й не розчиняється у воді.

3.2. Просторовий розподіл випромінювання вибитих збуджених частинок

Аналіз даних просторового розподілу випромінювання частинок, що відлітають, дає можливість оцінити їхню кінетичну енергію й зробити висновок про процеси, що приводять до їхнього відльоту. Для мішеней-таблеток всіх трьох барвників спостерігається випромінювання атомів Na двох швидкісних груп з енергією 100–150 еВ й енергією 700–1000 еВ. Для осадів

спиртових і водних розчинів барвників спостерігається випромінювання тільки першої групи частинок для порівняно слабких спектрів або випромінювання обох груп частинок Na для більш інтенсивних спектрів.

На рис. 1 наведено залежність $\ln I = f(l)$, де I – відносна інтенсивність досліджуваної лінії, а l – відстань до поверхні мішені. На цій залежності можна виділити два відрізки (I та II), з тангенса нахилу яких можна одержати значення кінетичної енергії E_k [7]. Збуджені атоми Na групи I утворюються внаслідок розвитку каскаду зіткнень у твердій мішені; збуджені атоми Na групи II утворюються у жорстких зіткненнях первинного іона з атомом, що вибивається. Для вибитих частинок водню значення E_k близьке до 20 еВ (рис. 2) і для молекули СН менше від 1 еВ, тобто ці частинки, імовірно, утворюються при збудженні й подальшому розвалі складної молекули – остова барвника.

4. Висновки

З аналізу існуючих літературних даних та одержаних експериментальних результатів можна зробити деякі висновки відносно процесів, що протікають при іонному опроміненні органічних матеріалів і приводять до утворення збуджених частинок. Перш за все, як було сказано у роботі [1], в дослідженнях за допомогою іонних пучків складних органічних систем є важливим хімічне оточення молекул у мішені. Дійсно, результати нашого дослідження основних параметрів ІФЕ трьох типів мішеней органічних барвни-

ків підтверджують це ствердження. При розчиненні органічних барвників у гліцерині спектри ІФЕ різних барвників подібні між собою. Це можна пояснити тим, що при розчиненні барвника у гліцерині, він дисоціює на іони, які утворюють асоціативні групи з молекулою гліцерину (міцели), до складу якої входить активна гідроксильна група СООН. При опроміненні міцел іонами спостерігається, головним чином, випромінювання тільки осколків молекули гліцерину, тобто атомів водню та молекули СН. Тверді мішені двох типів (таблетки, що являли собою пресований барвник або висушений осад на поверхні пористого вуглецю насиченого спиртового або водного розчину барвника) мають характерні спектри ІФЕ. При цьому на параметри спектрів ІФЕ впливає як природа самого барвника, так і розчинника. При розчині барвників у воді або етиловому спирті спостерігається їх дисоціація на іони: негативно заряджений остов барвника та позитивно заряджений іон металу. Міра дисоціації залежить як від властивостей (зокрема, структурної формули та здібності розчинятися) барвника, так і розчинника (іонізаційна здатність). Аналіз просторового розподілу випромінювання збуджених атомів Na показав, що спостерігається випромінювання вибитих збуджених атомів Na, які відносяться до двох швидкісних груп: повільні, з кінетичною енергією атомів Na 100–150 еВ й швидкі, з кінетичною енергією 700–1000 еВ. Це свідчить про те, що збуджені атоми Na утворюються у двох типах зіткнень: каскадні зіткнення низки атомів твердої мішені, в кінці якої знаходиться атом Na, та в жорстких зіткненнях первинного іона з атомом, що вибивається. Для вибитих частинок водню значення E_k близьке до 20 еВ і молекули СН менше від 1 еВ, тобто ці частинки, імовірно, утворюються при збудженні й подальшому розвалі складної молекули – остова органічного барвника.

1. *Розпилення під дією бомбардування частками, Том III*, під ред. Р. Беріша, К. Вітмака (Мир, Москва, 1998).
2. Л.В. Левин, А.М. Салецкий, *Опт. и Спектроскопия* **70**, 539 (1991).
3. A.R. Monahan and D.F. Wlossey, *J. Phys. Chem.* **74**, 4014 (1970).

4. F.C. Barker, H.J. Hay, and P.V. Treacy, *Austr. J. Phys.* **21**, 239 (1968).
5. *Краткий справочник химика*, под ред. В.И. Перельман (Химия, Москва, 1964).
6. И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч, *Краткий справочник по химии* (Наукова думка, Киев, 1987).
7. V.V. Bobkov, S.P. Gokov, V.V. Gritsyna *et al.*, *Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res.* **256**, 501 (2007).

Одержано 30.04.09

ОБРАЗОВАНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

И.А. Афанасьева, В.В. Бобков, С.П. Гокон, В.В. Грицына, О.В. Сухоставец, Д.И. Шевченко

Резюме

Проведены исследования основных параметров ионно-фотонной эмиссии при бомбардировке органических объектов пучком ионов Ar^+ . Определены спектральный состав, квантовый выход и пространственное распределение излучения выбитых возбужденных частиц. На основе полученных результатов сделаны выводы о механизме образования возбужденных частиц.

FORMATION OF EXCITED PARTICLES UNDER ION BOMBARDMENT OF ORGANIC DYES

I.A. Afanas'eva, V.V. Bobkov, S.P. Gokov, V.V. Gritsyna, O.V. Sukhostavets', D.I. Shevchenko

V.N. Karazin National University

(31, Kurchatov Av., Kharkiv 61108, Ukraine;
e-mail: afaninna@i.ua)

Summary

We investigate the basic parameters of ion-photon emission under the bombardment of organic objects with an Ar^+ ion beam. The spectral composition, quantum yield, and space distribution of radiation of knocked-out excited particles are determined. The obtained results are used to make a conclusion about the mechanism of formation of excited particles.