

УДК 536.2, 538.9, 53.06

ВПЛИВ ТРИВАЛОГО РЕНТГЕНІВСЬКОГО ОПРОМІНЕННЯ НА СТРУКТУРУ ТА ЕЛЕКТРОННІ ПЕРЕХОДИ ПОЛІСЬКОГО БУРШТИНУ ТА КВАРЦОВОГО СКЛА

І. Мисюра¹, С. Кононенко¹, В. Журенко¹, О. Калантар'ян¹, Р. Скиба¹

¹*Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, майдан Свободи, 4, 61022 Харків, Україна*

E-mail: logic0905@gmail.com

Надійшла до редакції 28.03.2018

У роботі вивчався вплив довготривалого опромінення рентгенівськими квантами з енергіями до 60 кеВ на структуру та електронні переходи поліського бурштину та кварцового скла. Методом рентгенівського дифракційного аналізу встановлено, що зразки мають аморфну структуру без кристалічних включень. Тривале опромінення поліського бурштину та кварцового скла (поглинена доза до 2800 рентген) не призвело до помітних змін дифрактограм. Електронні переходи було досліджено методом оптичної спектроскопії. Спектр люмінесценції кварцового скла не змінювався під час рентгенівського опромінення на відміну від спектру бурштину. Інтенсивність світла, яке пов'язано з релаксацією електронного переходу в бурштині з енергією 2.7 еВ, суттєво зменшувалась, а для переходу з енергією 2.25 еВ – майже не змінювалася.

Ключові слова: структура, електронний перехід, фотолюмінесценція, рентгенолюмінесценція, рентгенівський дифракційний аналіз.

THE INFLUENCE OF LONG TIME X-RAY IRRADIATION ON STRUCTURE AND ELECTRONIC TRANSITIONS OF POLESKIY AMBER AND SILICA

Illia Mysiura¹, Sergiy Kononenko¹, Vitaliy Zhurenko¹, Oganess Kalantaryan¹, Ruslan Skiba¹

¹*V. N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sqr., 61022 Kharkiv, Ukraine*

The paper deals with the effect of long-term X-ray irradiation with energies up to 60 keV on the structure and electronic transitions of poleskiy amber and silica. X-ray diffraction analysis showed that the samples had an amorphous structure without crystalline inclusions. Long-time irradiation of poleskiy amber and silica samples (absorbed dose of up to 2800 roentgens) did not lead to noticeable changes in the X-ray diffraction patterns. Electronic transitions were studied by luminescence spectrum analysis. The luminescence spectrum of silica did not change during x-ray irradiation, in contrast to the amber case. The intensity of amber light, which is associated with relaxation of electronic transition with an energy of 2.7 eV, decreased substantially, while it almost did not change for the transition with an energy of 2.25 eV.

Keywords: structure, electron transition, photoluminescence, X-ray luminescence, XRD.

ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПОЛЕССКОГО ЯНТАРЯ И КВАРЦОВОГО СТЕКЛА

И. Мисюра¹, С. Кононенко¹, В. Журенко¹, О. Калантарьян¹, Р. Скиба¹

¹*Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, площадь Свободы, 4, 61022 Харьков, Украина*

В работе изучалось влияние длительного облучения рентгеновскими квантами с энергиями до 60 кэВ на электронные переходы и структуру полесского янтаря и кварцевого стекла. Методом рентгеновского дифракционного анализа установлено, что образцы имеют аморфную структуру без кристаллических включений. Длительное облучение полесского янтаря и кварцевого стекла (поглощенная доза до 2800 рентген) не привело к заметным изменениям дифрактограм. Электронные переходы были исследованы методом анализа спектров люминесценции. Спектр люминесценции кварцевого стекла не менялся во время рентгеновского облучения в отличие от

спектра янтаря. Інтенсивність света, который связан с релаксацией электронного перехода в янтаре с энергией 2.7 эВ, существенно уменьшалась, а для перехода с энергией 2.25 эВ - почти не менялась.

Ключевые слова: структура, электронный переход, фотолюминесценция, рентгенолюминесценция, рентгеновский дифракционный анализ.

ORCID IDs

Iliia Mysiura: <https://orcid.org/0000-0002-1401-6412>

Sergiy Kononenko: <https://orcid.org/0000-0001-6060-2589>

Vitaliy Zhurenko: <https://orcid.org/0000-0002-4738-094X>

Oganes Kalantaryan: <https://orcid.org/0000-0002-5625-6908>

Ruslan Skiba: <https://orcid.org/0000-0003-0807-893X>

ВСТУП

З давніх часів бурштин викликав інтерес через свою красу в ювелірних [1] та інших виробках, потім як матеріал оптичних елементів, а з розвитком електротехніки як діелектрик. Ця речовина є природним полімером, що утворився через скам'яніння смол деяких рослин протягом десятків мільйонів років [2]. Бурштин являє собою складну суміш органічних молекул і неорганічних сполук. Властивості зразків бурштиную залежать від умов його утворення (температури, тиску та вологості навколишніх порід) [3]. Цей мінерал має ряд науково-технічних застосувань, але найчастіше він використовується для виготовлення коштовних виробів та в якості сировини для лаку та кислоти. До 1970-х років бурштин активно використовувався як один з найкращих ізоляторів, наприклад, в умовах високої напруги та в електрометричних вимірюваннях [1, 4, 5]. Сьогодні бурштин не втратив актуальності, оскільки з'явилися нові напрямки його застосування, наприклад в медицині як компонент фармацевтики [6] та домішка під час виготовлення волокон тканин з антисептичними властивостями [7]).

Завдяки широкому застосуванню бурштин викликає значний інтерес науковців, які зосереджують свою увагу на дослідженнях його властивостей. По-перше, це його «полімерні властивості» (температура скління, енергія активації та динамічна крихкість) [8]. Багато досліджень бурштиную стосуються фізичних властивостей та його хімічного складу залежно від геологічного походження. Іноді це пов'язано з отриманням нової інформації щодо археологічних артефактів (див., наприклад, [9]).

Для аналізу бурштиную використовували мас-спектрометрію [10], піролізну газову хроматографічну мас-спектрометрію [11, 12].

Ряд фізичних та хімічних властивостей бурштиную добре вивчені (див., наприклад, [3]), але інформація щодо його оптичних характеристик дуже фрагментарна. Для ідентифікації сполук бурштиную було застосовано ІЧ спектроскопію [2, 13, 14]. Під час детального вивчення структури бурштиную також застосовують метод рентгенівської дифракційної спектроскопії. Так для зразків балтійського бурштиную [15] встановлено його аморфний характер.

Люмінесцентні методи завжди були критерієм встановлення автентичності бурштиную [16]. Вони дають нам інформацію про квантові переходи з характерними енергіями в діапазоні від 1.5 до 5 еВ (ІЧ-спектроскопія має справу з енергіями меншими за 0.5 еВ). Дані люмінесцентного аналізу бурштиную отримано лише для окремих зразків з різних регіонів походження: домініканського [2, 17], мексиканського [7], балтійського [8], бірманського [18], польського [19] та українського (поліського) [20].

Слід зазначити, що згадані вище дослідження присвячені переважно вимірюванням фотолюмінесценції, але практично відсутні дані стосовно емісії світла під дією рентгенівського випромінювання. Рентгенівські фотони мають значно більшу енергію, ніж УФ-випромінювання, що може призвести не тільки до збудження електронних переходів у зразку, але й до змін структури енергетичних рівнів та молекулярних зв'язків.

У ряді робіт методами піролізу визначали хімічний склад зразків бурштиную [9, 12]. Серед цих речовин бензен, толуол, мезитилен, N-метил-поліпролідон та інші вуглеводні. Ці речовини можуть об'єднуватись у молекули з масою до 200000 [9]. Через складну структуру бурштиную досить важко ідентифікувати які молекули чи атоми відповідають за пере-

ходи, що реєструються у разі фото- та рентгенолюмінесценції.

У нашій попередній роботі було встановлено наявність двох електронних переходів у поліському бурштині, які були джерелами випромінювання світла в оптичному діапазоні [21]. Положення максимумів інтенсивності спектральних смуг світла відрізнялися для різних типів збуджуючого випромінювання. У разі збудження електронних переходів УФ випромінюванням ці енергії дорівнювали 2.5 та 2.95 еВ, а рентгеновськими квантами – 2.25 та 2.7 еВ, відповідно [21].

Аморфні тіла (полімери та скло) часто використовують в умовах дії іонізуючого випромінювання. Радіаційний вплив на тверді тіла призводить до змін у їх структурі. Бомбардування важкими частинками призводить до утворення дефектів, як кристалічної структури, так і електронної підсистеми. Фотони впливають тільки на електронні зв'язки та збудження. Довготривале рентгеновське випромінювання може по-різному впливати на аморфні органічні та неорганічні речовини через різницю у їх структурі.

У даній роботі вивчалися зміни структури та енергій електронних переходів аморфних речовин, таких як поліський бурштин та кварцове скло під дією довготривалого опромінення рентгеновськими квантами з енергіями до 60 кеВ.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Для проведення експериментальних досліджень було підготовлено зразок методом вирізання з цільного шматка поліського бурштину та подальшим шліфуванням поверхні. На вигляд поверхня зразка бурштину однорідна та гладка, відсутні помітні вкраплення. Також ми досліджували кварцове скло типу КВ-1 у формі диску діаметром 20 мм та товщиною 1 мм.

Опромінення зразків рентгеновськими фотонами з енергіями до 60 кеВ проводили на установці, детальний опис якої приведено в роботі [22]. Кожен цикл опромінення становив 3,15 години (11340 с). Таким чином поглинена доза випромінювання становила приблизно 2800 рентген.

Зовнішній вигляд зразка бурштину після тривалого впливу іонізуючого випромінювання помітно змінився (див. рис. 1). На верхній зразка можна спостерігати зміну кольору області опромінення. На відміну від бурштину кварцове скло після опромінення залишилося без помітних змін.

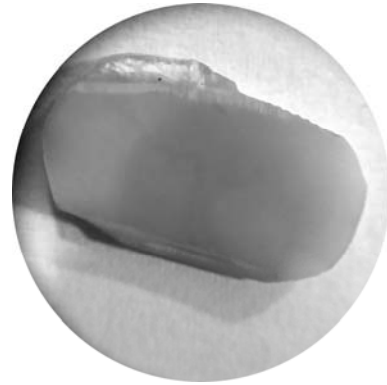


Рис. 1. Зразок поліського бурштину після опромінення рентгеновськими фотонами

Для вивчення структури досліджуваних зразків було проведено їх рентгеновський дифракційний аналіз (РДА) на дифрактометрі ДРОН-4-07 (Cu-K α випромінювання з застосуванням Ni-селективно поглинаючого β -фільтру). На рис. 2 приведено дифрактограму зразка бурштину до опромінення. Він має аморфну структуру з двома широкими гало в області $2\theta \approx 10 - 20^\circ$ та $30 - 50^\circ$. Така структура добре узгоджується з РДА-даними [15], які було отримано для серії зразків балтійського бурштину. Однак на деяких дифрактограмах балтійського бурштину спостерігали слабку лінію в області $2\theta \approx 32^\circ$, що вказувало на присутність вкрапель кварцу. В нашому випадку таких ліній ми не спостерігали. РДА-аналіз зразків бурштину до та після опромінення практично не відрізняються. Таким чином тривале опромінення зразка не призвело до суттєвої зміни його структури.

Аналогічне РДА-дослідження було проведено для кварцового скла КВ-1 до і після рентгеновського опромінення. Дифрактограма для неопроміненого зразку (рис. 3) має дві широкі смуги з максимумами в області $2\theta \approx 12^\circ$ та 22° . Як і у випадку бурштину, подальше опромінення рентгеновськими фотонами з енергіями до 60 кеВ не призвело до помітних змін дифрактограми.

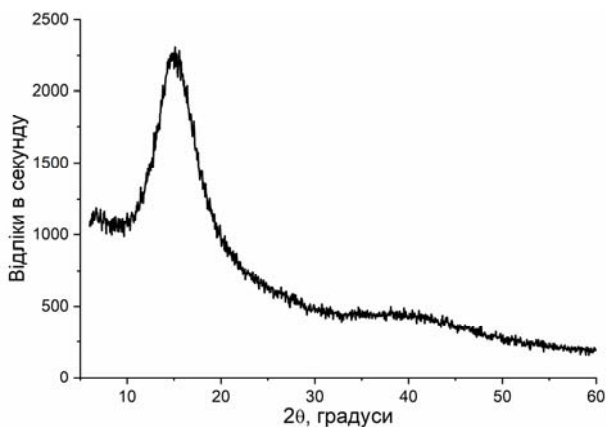


Рис. 2. Дифрактограма поліського бурштину до опромінення

Під час опромінення зразків ми проводили вимірювання оптичних спектрів люмінесценції. На рис. 4 представлені спектри люмінесценції бурштину, яку було збуджено рентгенівським випромінюванням. Інтервал між вимірюваннями спектрів становив 1260 с в умовах безперервного опромінення.

Усі спектри складаються з двох смуг, а їх інтенсивності зменшуються з часом опромінення. Після 7560 с опромінення рентгенівськими фотонами спектри майже не змінюються.

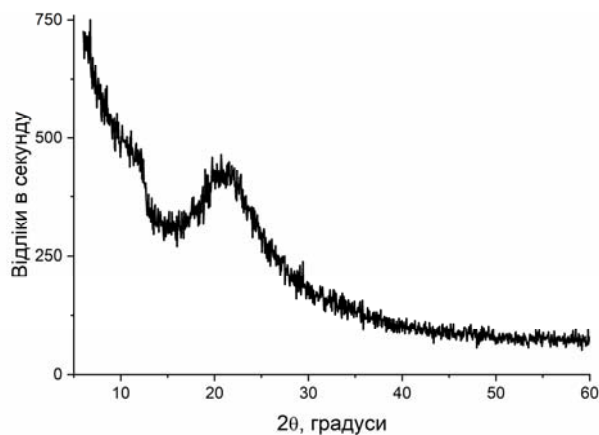


Рис. 3. Дифрактограма кварцового скла KV-1 до опромінення

Для аналізу спектрів, а також встановлення енергії електронних переходів, які дають внесок у сумарну інтенсивність світлового випромінювання, була застосована математична обробка спектрів. Оскільки релаксація збуджених електронних переходів відбувається випадково, то такі процеси описуються функцією Гауса. Апроксимацію спектрів проводили сумою двох піків, що описуються

такими функціями. Це загальновідома методика аналізу спектрів, яку ми також застосували раніше [21]. Проведені розрахунки показали, що спектри складаються з двох смуг, енергії яких в максимумі мали значення 2.25 ± 0.02 та 2.7 ± 0.05 еВ, відповідно.

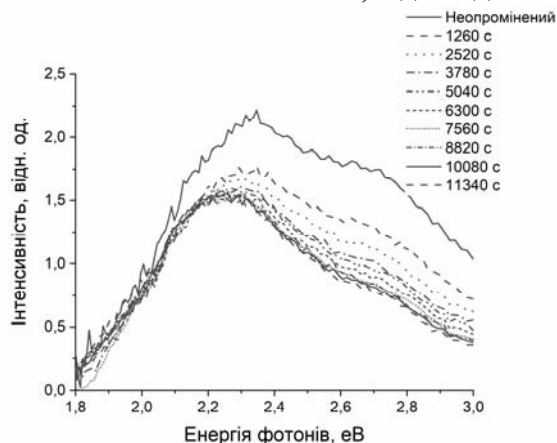


Рис. 4. Оптичні спектри бурштину для різних часів опромінення

На рис. 5 представлена залежність максимумів інтенсивності вищезазначених смуг від часу опромінення. Інтенсивність максимуму смуги з енергією 2.25 еВ зазнає незначної зміни до 1260 с опромінення, а далі залишається практично незмінною. Інтенсивність максимуму смуги 2.7 еВ зменшується понад у два рази. Оскільки зменшення інтенсивності в максимумі цієї смуги подібне до експоненціального, була проведена процедура фітування відповідною функцією (див. рис. 6).

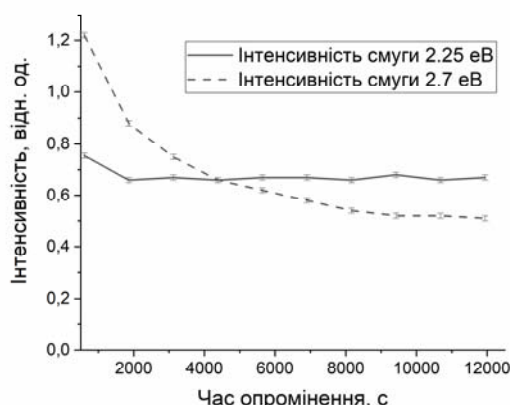


Рис. 5. Зміни інтенсивності максимумів смуг оптичного випромінювання 2.25 та 2.7 еВ з часом

З рисунка видно, що експериментальна дані добре фітуються експоненціальною залежністю. Це свідчить про те, що рентгенів-

ське випромінювання впливає на електронні переходи з максимумами 2.7 еВ.

Обидві виявлені смуги збуджуються рентгенівськими фотонами одночасно. В цьому разі ми не можемо незалежно збуджувати кожен з цих переходів через те, що енергія зазначених фотонів на декілька порядків вища за енергію переходу. Але якщо застосувати УФ випромінювання з енергіями фотонів, які близькі до енергій збудження цих переходів, то можливо з'ясувати залежність або незалежність люмінесценції в отриманих смугах. Для цього була проведена серія експериментів збудження люмінесценції вузькими (± 3 нм) смугами УФ випромінювання в інтервалі довжин хвиль 250 – 400 нм (3.1 – 5 еВ). Було показано, що наявні дві смуги збуджуються незалежно.

Люмінесценція кварцового скла під дією різних іонізуючих випромінювань широко досліджувався як з наукової точки зору, так і у відношенні важливих технічних застосувань (див., наприклад, 23 – 24). Раніше нами було встановлено, що для кварцового скла енергія найбільш вірогідного електронного переходу, збудженого рентгенівським випромінюванням, складає 3,1 еВ на відміну від такої для випадку опромінення іонами 2.7 еВ [22].

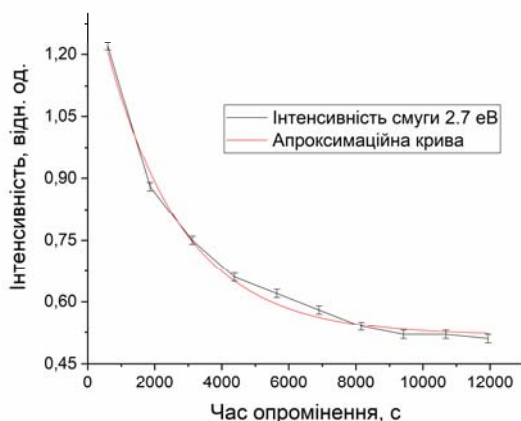


Рис. 6. Фітування залежності інтенсивності смуги 2.7 еВ від часу опромінення

Довготривале рентгенівське опромінення не призводить до змін у спектрах емітованого світла. Кварцове скло має електронну структуру, яка є стійкою до випромінювання з малими питомими втратами (рентгенівське), але у разі опромінення його іонами, які мають на декілька порядків більшу гальмів-

ну здатність, спектр збудження змінюється [24].

ВИСНОВКИ

Проведений рентгеноструктурний аналіз зразків поліського бурштину та кварцового скла продемонстрували, що аморфний характер їх структури не змінюється в результаті довготривалого рентгенівського опромінення з енергіями фотонів до 60 кеВ. Проведено дослідження енергій електронних переходів у поліському бурштині та кварцовому склі у разі такого опромінення методами оптичної спектроскопії. Експериментальні дані для поліського бурштину демонструють наявність двох електронних переходів. Інтенсивність світла, яке емітується при їх релаксації, для обох центрів змінюється з часом по різному: інтенсивність випромінювання з енергією у максимумі 2.7 еВ експоненціально зменшується, а смуга з максимумом 2.25 еВ демонструє незначне її зменшення на початку опромінення без подальших змін. Для зразків кварцового скла KB-1 інтенсивність світла, яке було індуковано рентгенівськими фотонами, практично не змінювалася з часом для усіх енергій в досліджуваному спектральному діапазоні.

REFERENCES

1. Bailey A. G. The Charging of Insulators Surfaces // *J. Electrostat.* – 2001. – 51 – 52. – P. 82-90.
2. Lambert J. B., Poinar G. O. Amber: The Organic Gemstone // *Accounts of Chemical Research.* – 2002. – Vol. 35, No. 8. – P. 628-36. <https://doi.org/10.1021/ar0001970>.
3. Bogdasarov M. A. Mineralogy of Fossil Resins in Northern Eurasia // *Geology of Ore Deposits.* – 2007/ - Vol. 49, No. 7. P. 630-37. <https://doi.org/10.1134/S1075701507070215>.
4. Evans R. D. Technique for the Determination of the Radioactive Content of Liquids // *Review of Scientific Instruments.* – 1933. Vol. 4, No. 4. P. 216. <https://doi.org/10.1063/1.1749104>.
5. Pillai P. K. C., Goel M. Photoelectrets and Their Applications // *Phys. Stat. Sol.* – 1971. – Vol. 9 (A), No. 6: P. 9-23.
6. Guo J., Melançon C. E., Lee H. S., Groff D., Schultz P. G. Evolution of amber suppressor tRNAs for efficient bacterial production of proteins containing nonnatural amino acids //

- Angewandte Chemie – International Edition. – 2009. – 48, no. 48. – P. 9148-51
7. Gaidukovs S., Lyashenko I., Rombovska J., Gaidukova G. Application of Amber Filler for Production of Novel Polyamide Composite Fiber // *Textile Research Journal*. – 2015. – Vol. 86, No. 20. – P. 2127-2139.
8. Li L., Yang X., Gao J., Tian H., Zhao J., Hagfeldt A., Sun L. Highly Efficient CdS Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Based on a Modified Polysulfide Electrolyte // *J Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 133, No. 22. – P. 8458-60.
9. Pipatmanomai S., Islas C. A., Suelves I., Herod A. A., Dugwell D. R., Kandiyoti R. Pyrolysis of Baltic Amber in a Wire-Mesh Pyrolysis Reactor: Structural Comparison of the Tars with Amber Extracts in NMP // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2001. – Vol. 58-59. – P. 299-313.
10. Mills J. S., White R., Gough L. J. The Chemical Composition of Baltic Amber // *Chemical Geology*. – 1984. – Vol. 47, No. 1-2. P. 15-39.
11. Bellani V., Giulotto E., Linati L., Sacchi D. Origin of the Blue Fluorescence in Dominican Amber // *J. Applied Phys.* – 2005. – Vol. 97. – P. 016101.
12. Shedrinsky A. M., Grimaldi D. A., Boon J. J., Baer N. S. Application of Pyrolysis-Gas Chromatography and Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry to the Unmasking of Amber Forgeries // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 1993. Vol. 25, No. – P. 77-95.
13. Vandennebee P., Grimaldi D. M., Edwards H. G. M., Moens L. Raman Spectroscopy of Different Types of Mexican Copal Resins // *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2003. – Vol. 59, No. 10. – P. 2221-29.
14. Beck C W. Spectroscopic Investigations of Amber // *Applied Spectroscopy Reviews*. – 1986. – Vol. 22, No. 1. – P. 57-110.
<https://doi.org/10.1080/05704928608060438>.
15. Pakutinskiene I., Kiuberis J., Bezdicka P., Senvaitiene J., Kareiva A. Analytical Characterization of Baltic Amber by FTIR, XRD and SEM // *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy*. – 2007. – Vol. 52, No. 5. – P. 297-304.
16. Savkevich S. Physics Chemistry Physical Methods Used to Determine the Geological Origin of Amber and Other Fossil Resins; Some Critical Remarks // *Phys. Chem. Minerals*. – 1981. Vol. 7. – P. 1-4.
17. Lambert L. B., Frye J. S., Poinar G.O. Amber From The Dominican Republic: Analysis By Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy // *Archaeometry*. – 1985. – Vol. 27, No. 43. – P. 1-4.
18. Sun T. T., Kleismantas A., Nyunt T. T. et al. Burmese amber from Hti Lin // 34-th IGC2015-Vilnius, Lithuania, 2015.
19. Czechowski F., Simoneit B. R. T., Sachanbinski M., Chojcan J., Wolowiec S. Physicochemical Structural Characterization of Ambers from Deposits in Poland // *Applied Geochemistry*. – 1996. Vol. 11, No. 6. – P. 811-834.
[https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(96\)00046-7](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(96)00046-7)
20. Koltovoi N. A., Matsui B. M. Fluorescence Methods for Studying Amber // 48 Proceedings of the National Museum of Natural History. – 2013. Vol. 11. – P. 43-48.
21. Mysiura, I., Kalantaryan O., Kononenko S., Zhurenko V., Chishkala V., Azarenkov M. Ukrainian Amber Luminescence Induced by X-Rays and Ultraviolet Radiation // *Journal of Luminescence*. - 2017 Vol. 188. – P. 319-322.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.04.045>.
22. Mysiura I., Kalantaryan O., Kononenko S., Zhurenko V., Skiba R., Avotin S., Rokhmanov N. Luminescence of quartz glass induced by X-rays // *Journal of Surface Physics and Engineering*. – 2016. Vol. 1, No. 3. – P. 282-88.
23. Salh R. Defect Related Luminescence in Silicon Dioxide Network: A Review // *Crystalline Silicon: Properties and Uses*. - 2011. – P. 135-172.
<https://doi.org/10.5772/35404>.
24. Zhurenko V., Kalantaryan O., Kononenko S., Mysiura I., Barannik E. Influence of He⁺ Long-Time Irradiation on Silica Luminescence Spectrum // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2017. Vol. 407. – P. 5-9.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.05.038>.