

PACS: 78.55.-m

TWO BAND STRUCTURE OF POLESKIY AMBER PHOTOLUMINESCENCE

R. Skiba, I. Mysiura, O. Kalantaryan, V. Zhurenko*, S. Kononenko

*V. N. Karazin Kharkiv National University**4 Svobody Sq., Kharkov, 61022, Ukraine***E-mail: v.zhurenko@gmail.com*

Received 30 October 2018, accepted 28 November 2018

The paper presents the results of an experimental study of Poleskiy amber luminescence excited by narrow band UV radiation (7 nm) at the wavelength range of 310–410 nm with step of 10 nm. The purpose of the study was to determine the relation between an excitation of two luminescence centers, which we found earlier as a result of the mathematical treatment of the spectra obtained during a cycle of experiments on the photo- and X-ray luminescence of amber from the Poleskiy deposit. It was shown that for various samples the spectra of light excited by UV irradiation had a wide band of luminescence with some differences both in shapes and maximum positions. Increasing the exciting UV radiation wavelength, the monotonic displacement of the spectrum maximum position (from 2.62 to 2.5 eV) and the decrease of the full width at half maximum (from 0.92 to 0.62 eV) were observed. To analyze the spectra, we applied the mathematical treatment procedure that we successfully used earlier, namely fitting of experimental curves with Gaussian functions. It was demonstrated that the shape of our spectra could be with high accuracy deconvoluted by two peaks well described by Gaussian functions. The observed differences in shapes of the spectra can be explained by changes in the amplitudes of the two peaks with centers at 2.5 and 2.95 eV. The photoluminescence experiments with excitation by a narrow band UV radiation showed that light generation at wavelengths corresponding to these centers varied significantly by the change of primary UV radiation wavelength. The most intense excitation of the 2.5 eV band (496 nm) corresponds to the UV radiation wavelength of 384 nm (3.23 eV), and for the 2.95 eV band (420 nm) – 287.5 nm (4.32) eV. This led to the conclusion about an independent nature of the excitation of these centers. Spectrum changes can be explained by the different excitation efficiency of both centers.

KEY WORDS: amber, photoluminescence, spectrum, Gaussian approximation.

ДВОСМУГОВА СТРУКТУРА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ПОЛІСЬКОГО БУРШТИНУ

Р. Скиба, І. Мисюра, О. Калантар'ян, В. Журенко, С. Кононенко

*Харківський Національний університет ім. В.Н. Каразіна**61022, Україна, м. Харків, пл. Свободи, 4*

У роботі наведено результати експериментального дослідження люмінесценції поліського бурштину, яку було збуджено вузькою смугою УФ випромінюванням (7 нм) в діапазоні довжин хвиль 310–410 нм з кроком в 10 нм. Метою даних досліджень було визначення зв'язків між збудженням двох центрів світіння, встановлених нами раніше під час математичної обробки спектрів, отриманих в ході циклу експериментів з фото- і рентгенолюмінесценції бурштину з поліського родовища. Показано, що для різних зразків спектри світіння, викликаного УФ опроміненням, мають широку смугу світіння з деякими відмінностями як за формою, так і за положенням максимуму. Було встановлено, що зі збільшенням довжини хвилі збуджувального випромінювання відбувається монотонне зміщення положення максимуму спектру (з 2,62 до 2,5 eV) і зменшення його ширини на піввисоті (з 0,92 до 0,62 eV). Для аналізу спектрів ми використовували процедуру математичної обробки, яку вже успішно застосовували раніше, і яка полягає в фітуванні експериментальних кривих функціями Гауса. Було продемонстровано, що форму наших спектрів з високою достовірністю можна представити у вигляді суми двох піків з центрами 2,5 та 2,95 eV, які описують функції Гауса. Відмінності в формі спектрів можна пояснити змінами амплітуд двох знайдених піків з центрами у 2,5 та 2,95 eV. Експерименти з фотолюмінесценції, що була збуджена вузькою смугою УФ випромінювання, показали, що ефективність генерації світла на довжинах хвиль, які відповідають цим центрам, суттєво відрізняються у разі зміни довжини хвилі первісного УФ випромінювання. Найбільш інтенсивному збудженню смуги 2,5 eV (496 нм) відповідає довжина хвилі УФ випромінювання 384 нм (3,23 eV), а для смуги 2,95 eV (420 нм) – 287,5 нм (4,32 eV). Це дозволило зробити висновок про незалежний характер збудження цих центрів. Зміни в спектрах можна пояснити різною ефективністю збудження обох центрів.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: бурштин, фотолюмінесценції, спектр, фітування функціями Гауса.

ДВУПОЛОСНАЯ СТРУКТУРА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОЛЕССКОГО ЯНТАРЯ

Р. Скиба, И. Мисюра, О. Калантарьян, В. Журенко, С. Кононенко

*Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина**61022, Украина, г. Харьков, пл. Свободы, 4*

В работе приведены результаты экспериментального исследования люминесценции полесского янтаря, которую было возбуждено узкой полосой УФ излучения (7 нм) в диапазоне длин волн 310–410 нм с шагом в 10 нм. Целью данных исследований было определение связей между возбуждением двух центров свечения, установленных нами ранее при математической обработке спектров, полученных в ходе цикла экспериментов по фото- и рентгенолюминесценции янтаря из полесского месторождения. Показано, что для различных образцов спектры свечения, вызванные УФ облучением, имеют широкую полосу с некоторыми различиями, как по форме, так и по положению максимума. Было установлено, что с увеличением длины волны возбуждающего УФ излучения происходит монотонное смещение положения максимума спектра (с 2,62 до 2,5 эВ) и уменьшение его ширины на полувысоте (с 0,92 до 0,62 эВ). Для анализа спектров мы использовали уже успешно применявшуюся нами ранее процедуру математическую обработку, заключающуюся в

фитировании экспериментальных кривых функциями Гаусса. Было продемонстрировано, что форма наших спектров с большой достоверностью можно представить в виде суммы двух пиков с центрами 2,5 и 2,95 эВ, описываемых функциями Гаусса. Наблюдаемые различия в форме спектров можно объяснить изменениями амплитуд найденных двух пиков с центрами в 2,5 и 2,95 эВ. Эксперименты с фотолюминесценции, возбужденной узкой полосой УФ излучения показали, что эффективность генерации света на длинах волн, соответствующих этим центрам, существенно отличаются при изменении длины волны первичного УФ облучения. Наиболее интенсивному возбуждению полосы 2,5 эВ (496 нм) соответствует длина волны УФ излучения 384 нм (3,23 эВ), а для полосы 2,95 эВ (420 нм) – 287,5 нм (4,32 эВ). Это позволило сделать вывод о независимом характере возбуждения этих центров. Изменения в спектрах можно объяснить разной эффективностью возбуждения обоих центров.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: янтарь, фотолюминесценция, спектр, фитирование функциями Гаусса

Бурштин — це широко відомий природний полімер, який протягом тисячоліть використовувався переважно для ювелірних прикрас. Цей природний матеріал утворювався внаслідок скам'яніння смоли, яке триває мільйони років і передбачає поступове окиснення та полімеризацію органічних сполук, окисненованих вуглеводнів. Хоча певного проміжку часу для цього процесу не встановлено, більша частина бурштину знаходиться в межах крейдових і третинних осадових порід (приблизно 30–90 мільйонів років). Смоли представляють собою складні суміші моно-, сескви-, ди- та три- терпеноїдів, що мають структури на основі зв'язаних одиниць ізопрена C_5H_8 [1]. Бурштин з давніх часів використовувався не тільки як дорогоцінне каміння, але і як лікувальний засіб в фармацевтиці, як найстаріша склоподібна речовина.

У техніці до 1970-х рр. цей матеріал також широко застосовувався в якості одного з найкращих електричних ізоляторів [2]. Сьогодні його ізоляційні якості використовуються тільки у спеціальних проектах, наприклад у разі конструюванні космічних апаратів, оскільки, маючи найбільший питомий опір, бурштин має невелику густину, що є дуже важливим для досліджень космосу [3, 4]. Крім того численні зразки бурштину належать до археологічних артефактів і мають історичну цінність, оскільки можуть бути джерелом інформації щодо культурних аспектів різних суспільств. У зв'язку з цим для аналізу бурштинових артефактів застосовують різні неруйнівні методи аналізу, серед яких і фотолюмінесцентні.

Бурштин має унікальні фізичні та хімічні властивості, такі як інертність до широкого спектру розчинників та небезпечних речовин, великий питомий опір та ін. Цей екологічно чистий матеріал містить унікальні органічні речовини, які активно використовують в медицині та парфумерії, наприклад, як сировина для бурштинового лаку та кислоти [5]. Родовища бурштину широко поширені по всьому світу. Його властивості можуть значно варіюватися в залежності від умов формування (таких як температура, тиск, вологість та домішки в суміжних шарах), і тому вони дуже відрізняються як для різних родовищ, так і для різних шматків з одного джерела [6].

Фізико-хімічні властивості бурштину добре вивчені. Детальний опис хімічних сполук бурштину можна знайти в [7–9]. Також легко знайти інформацію стосовно механічних властивостей бурштину (наприклад [1]). Але його оптичним властивостям приділяють значно менше уваги. Найбільш поширені методи дослідження оптичних властивостей бурштину — це методи раманівської та ІЧ-спектроскопії, які дозволяють визначити хімічний склад зразків за рахунок вивчення електронних переходів у ІЧ-діапазоні енергій. ІЧ-спектри дають змогу відрізнити типи смол [10], встановити приналежність до того чи іншого родовища [11], та, крім того, такі спектральні дані можуть бути корисними під час вивчення комах, які тривалий час зберігалися всередині бурштинової породи [12] та ін. Такі важливі оптичні властивості, як проходження світла та люмінесценція, були лише частково вивчені експериментально.

Балтійський бурштин найбільш вивчений в даний час (див., наприклад [9]). Окремі експериментальні роботи присвячено дослідженням бурштину з мексиканських [13], домініканських [14], м'янмарських [15] та польських [16] копалин. На жаль, практично відсутні дані стосовно оптичних властивостей українського бурштину, крім спектрів люмінесценції, індукованої лазерним випромінюванням на трьох різних довжинах хвиль (400, 800 і 935 нм) для одного зразка [17].

Теоретично властивості бурштину майже не досліджено. Наскільки відомо, одна з рідкісних спроб моделювання оптичних властивостей бурштину була зроблена в роботі [18]. Це важливий етап в дослідженнях бурштину, однак залишається спірним припущення авторів щодо кристалічної структури зразка, оскільки дифрактометричний аналіз показав його аморфність [19]. Слід також зазначити, що величина оптичного пропускання [18] помітно відрізняється від даних інших дослідників [14].

Раніше нами було проведено цикл експериментів з фотолюмінесценції і рентгенолюмінесценції поліського бурштину для більш ніж десяти зразків з рівненського (поліського) родовища [20–21]. Отримані дані дозволили зробити висновок, що існують два джерела (центри) люмінесценції поліського бурштину.

Метою даної роботи було визначення зв'язку між збудженнями обох центрів, для чого нами було проведено експерименти з вивчення спектрів фотолюмінесценції у разі збудження вузькою смугою ультрафіолетового світла (7 нм) в діапазоні довжин хвиль від 310 до 410 нм.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА УСТАНОВКА

Люмінесценцію поліського бурштину збуджували УФ випромінюванням, яке випромінювалося ртутною лампою ДДС-30 (рис. 1), що має суцільний спектр. Монохроматор І типу МДР-12 вирізав з суцільного спектра

вузьку смугу випромінювання завширшки не більш ніж 7 нм, яке було спрямовано на поверхню зразка. Люмінесцентне світло крізь систему дзеркальних конденсорів потрапляло до монохроматора II (типу МДР-1), на виході якого його реєстрували фотоелектронним помножувачем ФЕУ-106 з подальшим підсиленням і накопиченням даних на комп'ютері.

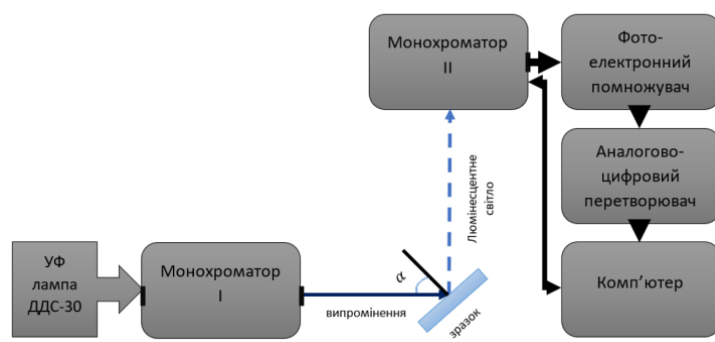


Рис. 1. Схема експериментальної установки

Зразки бурштину було отримано шляхом абразивної обробки шматків натурального бурштину. Спочатку зі шматка неправильної форми формували плоскопаралельну пластину. Після цього поверхню шліфували, поступово зменшуючи розмір зерна абразиву.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Отримані спектри люмінесценції бурштину мали вигляд широкої смуги з деякими відмінностями як за формою, так і за положенням максимумів для різних зразків подібні до [20]. Математична обробка, а саме, фітування спектрів сумою двох функцій Гауса (гаусіанів), дозволило пояснити відмінності в спектрах різницею амплітуд двох піків з центрами біля 2,5 еВ (496 нм) та 2,95 еВ (420 нм).

В експерименті було виміряно 8 спектрів люмінесценції поліського бурштину, яку збуджували УФ випромінюванням у діапазоні довжин хвиль 310–410 нм із кроком в 10 нм. На рис. 2 представлено спектри фотолюмінесценції для трьох довжин хвиль збуджуючого УФ випромінювання (310, 340 та 380 нм). Як можна побачити, зменшення довжини хвилі УФ випромінювання призводить до послаблення інтенсивності спектрів та зміщення максимуму.

Для полегшення порівняння спектрів, отриманих в різних умовах, було застосовано процедуру нормування на інтенсивність в максимумі (нормовані спектри див. на рис. 3). Процедура нормування дозволила більш наочно встановити, як монотонне зміщення положення максимуму з 2,62 до 2,5 еВ, так і зменшення ширини на піввисоті з 0,92 до 0,62 еВ. Таким чином, форма спектрів залежить від довжини хвилі збуджувального випромінювання.

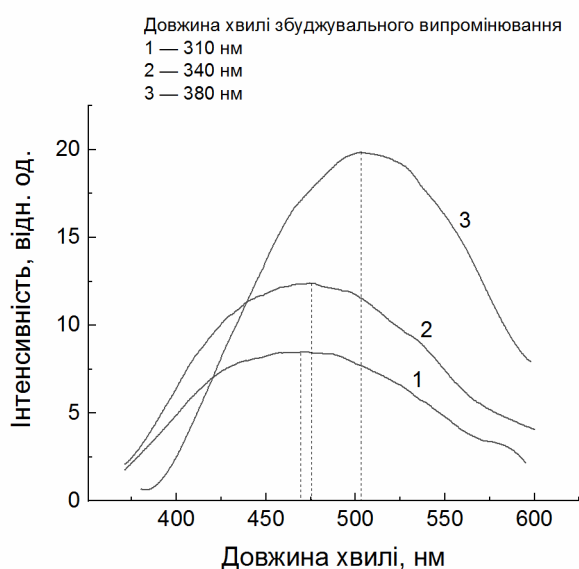


Рис. 2. Спектри фотолюмінесценції поліського бурштину для різних довжин хвиль збуджувального випромінювання (для наочності пунктирною лінією показано поведінку максимуму)

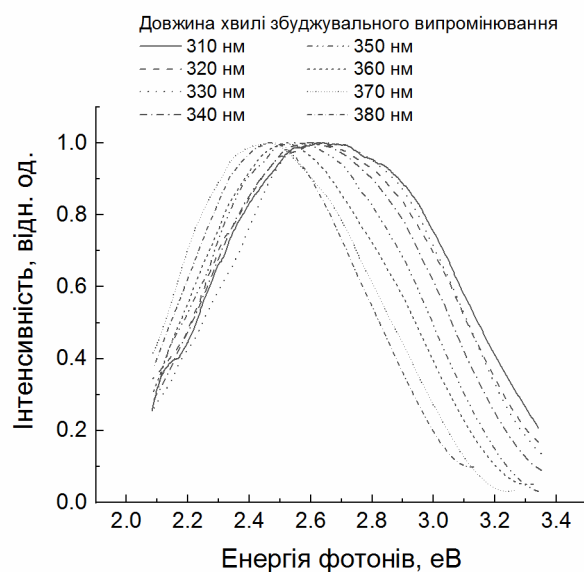


Рис. 3. Нормовані спектри фотолюмінесценції поліського бурштину

Як ми вказували раніше, структура спектрів фотолюмінесценції добре описується сумою двох функцій Гауса з центрами біля 2,5 та 2,95 еВ [20], які дають найменшу похибку. Ми застосували аналогічну процедуру фітування до наших спектрів фотолюмінесценції з фіксованими значеннями центрів обох піків. На рис. 4 представлені результати фітування для спектрів, що відповідають довжинам хвиль збуджувального випромінювання 310, 340 та 380 нм. Як можна бачити, фітовані залежності добре описують експериментальні спектри.

Давайте проаналізуємо, яким чином довжина хвилі збуджувального випромінювання впливає на обидві смуги з центрами біля 2,5 та 2,95 еВ. Результати фітування на рис. 4 добре демонструють тенденцію зменшення відносної інтенсивності піка 2,95 еВ зі зменшенням енергії збуджувальних фотонів. Причому, у разі мінімальної енергії фотонів збуджувального УФ випромінювання спектр добре описується одним піком 2,5 еВ (рис. 4в). Таким чином зміна довжини хвилі збуджувального випромінювання по-різному впливає на інтенсивності обох люмінесцентних смуг. Це може свідчити, що збудження цих смуг відбувається незалежно одна від одної.

Аналіз набору наших експериментальних спектрів дозволив встановити, що найбільш інтенсивному збудженню смуги 2,5 еВ (496 нм) відповідає довжина хвилі УФ випромінювання 384 нм (3,23 еВ), а для смуги 2,95 еВ (420 нм) найбільш інтенсивне збудження викликає УФ випромінювання 287,5 нм (4,32 еВ).

Таким чином доведено, що люмінесцентні центри у бурштині збуджуються незалежно один від одного.

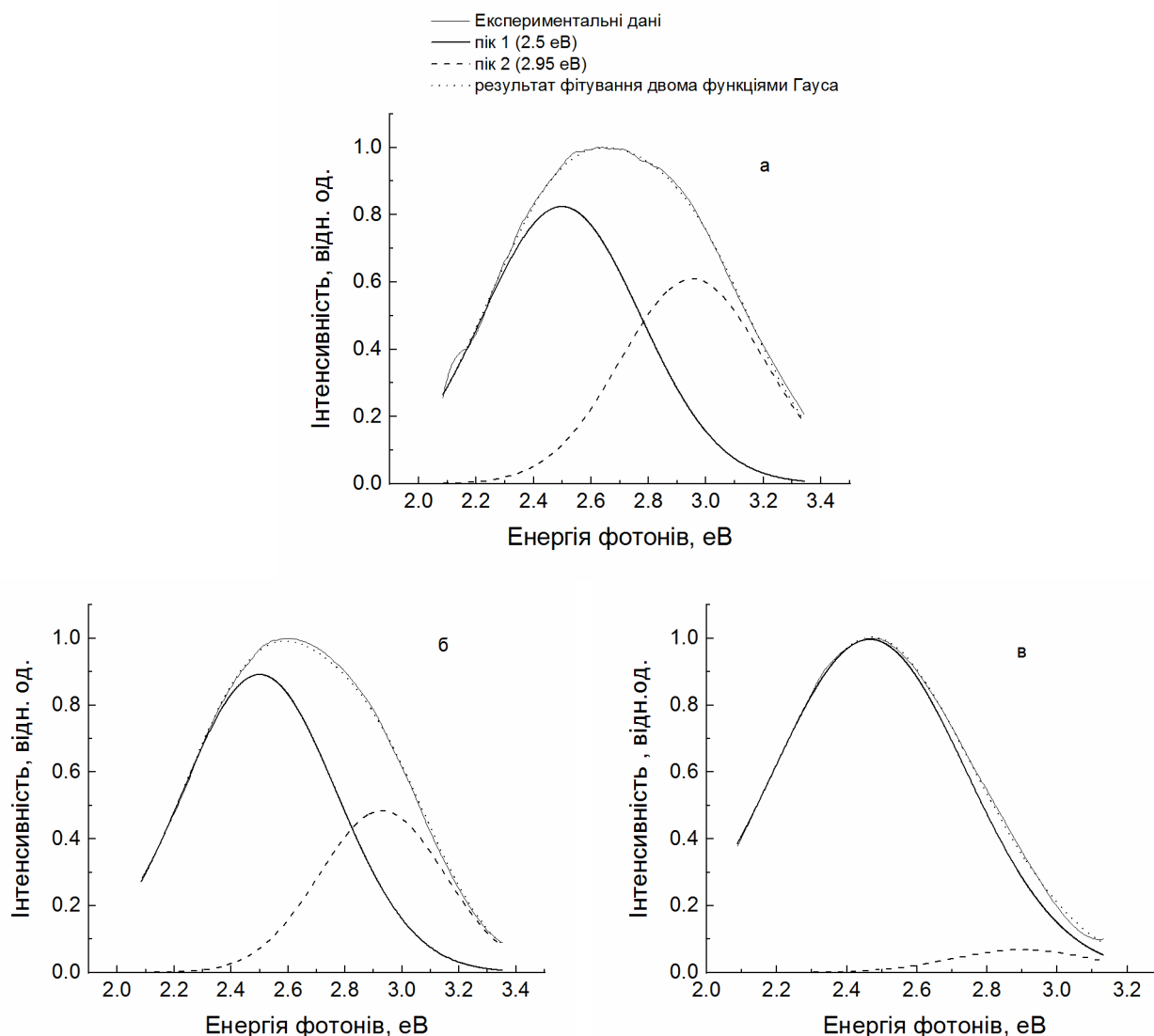







Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції бурштину, які були профітовано гаусіанами з центрами біля 2,5 та 2,95 нм для різних довжин хвиль збуджувального випромінювання: а — 310 нм, б — 340 нм, в — 380 нм.

ВИСНОВКИ

Експериментально досліджено спектри фотолюмінесценції поліського бурштину, яка була збуджена УФ випромінюванням з довжинами хвиль 310–410 нм. Збільшення довжини хвилі збуджувального випромінювання

призводить до монотонного зміщення положення максимуму спектру люмінесценції з 2,62 до 2,5 еВ і зменшення його ширини на піввисоті з 0,92 до 0,62 еВ. Проведена математична обробка дозволила розділити внесок у сумарний спектр від двох центрів світіння з максимумами біля 2,5 еВ (496 нм) та 2,95 еВ (420 нм). Ефективність збудження цих центрів суттєво різниться зі зміною довжини хвилі опромінення, яка призводить до емісії світла. Це дозволяє зробити висновок про незалежне збудження цих смуг, а зміни спектрів фотолюмінесценції пояснюються різницею в ефективності збудження обох центрів.

ORCID IDs

R. Skiba  <https://orcid.org/0000-0003-0807-893X>, **I. Mysiura**  <https://orcid.org/0000-0002-1401-6412>,
O. Kalantaryan  <https://orcid.org/0000-0002-5625-6908>, **V. Zhurenko**  <https://orcid.org/0000-0002-4738-094X>,
S. Kononenko  <https://orcid.org/0000-0001-6060-2589>

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- [1]. J. Zhao, G.B. McKenna, *Polymer*. **55**, 2246–2253 (2014), doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.03.004>
- [2]. R. Walstam, *Acta Radiol.* **37**, 472–480 (1996), doi: <https://doi.org/10.3109/02841859609177681>
- [3]. P.I. James, Patent US No. 8,088,267 B2.
- [4]. V.V. Tsetlin, Yu.A. Akatov, V.V. Archangelsky, V.G. Mitrikas, V.A. Bondarenko and Teltsov M.V., *Cosmic Research*. **43**, 314–318 (2005), doi: <https://doi.org/10.1007/s10604-005-0051-3>
- [5]. Y.Q. Ye, H. Koshino, D. Hashizume, Y. Minamikawa, K.I. Kimura and S. Takahashi, *Med. Chem. Lett.* **22**, 4259–4262 (2012), doi: <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2012.05.022>
- [6]. M.A. Bogdasarov, *Geol. Ore Depos.* **49**, 630–637 (2007), doi: <https://doi.org/10.1134/S1075701507070215>
- [7]. J.S. Mills, R. White and L.J. Gough, *Chem. Geol.* **47**, 15–39 (1984), doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(84\)90097-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(84)90097-4)
- [8]. N. Vávra, *Ann. Des. Nat. Mus. Wien.* **111A**, 445–474 (2009), doi: <https://www.jstor.org/stable/41701795>
- [9]. S. Pipatmanomai, C.A. Islas, I. Suelves, A.A. Herod, D.R. Dugwell and R. Kandiyoti, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. **58–59**, 299–313 (2001), doi: [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00167-4](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00167-4)
- [10]. R.H. Brody, H.G.M. Edwards and A.M. Pollard, *Using FT-Raman*. **57**, 1325–1338 (2001), doi: [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(01\)00387-0](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(01)00387-0)
- [11]. P. Vandenaebale, D.M. Grimaldi, H.G.M. Edwards and L. Moens, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **59**, 2221–2229 (2003), doi: [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00066-0](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00066-0)
- [12]. H.G.M. Edwards, D.W. Farwell, S.E.J. Villar, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **68**, 1089–1095 (2007), doi: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.11.037>
- [13]. G. López-Morales, R. Espinosa-Luna and C. Frausto-Reyes, *Rev. Mex. Fis.* **60**, 217–221 (2014).
- [14]. L. Yan, G. Shi, S. Wang., *Gems Gemol.* **50**, 134 (2015), doi: 10.5741 / GEMS.50.2.134
- [15]. T.T. Sun, A. Kleismantas, T.T. Nyunt, Z. Minrui, M. Krishnaswamy and L.H. Ying, in: *34th International Gemmological Conference IGC*, (Vilnius, Lithuania, 2015), pp. 26–29.
- [16]. F. Czechowski, B.R.T. Simoneit, M. Sachanbinski, J. Chojcan and S. Wolowiec, *Appl. Geochem.* **11**, 811–834 (1996), doi: [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(96\)00046-7](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(96)00046-7)
- [17]. N.A. Koltovoi, B.M. Matsui, *48 Proc. Natl. Museum Nat. Hist.* **11**, 43–48 (2013).
- [18]. Z.F. Rao, R.F. Zhou, *Phys. B Condens.* **412**, 32–35 (2013), doi: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.12.022>
- [19]. E. Barletta, K. Wandelt, *Non Cryst. Solids.* **357**, 1473–1478 (2011), doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.039>
- [20]. I. Mysiura, O. Kalantaryan, S. Kononenko, V. Zhurenko, D. Grigorenko, V. Chishkala, N. Azarenkov, S. Avotin, N. Rohmanov, *Funct. Mater.* **23**, 582–586 (2016), doi: <https://doi.org/10.15407/fm23.04.404>
- [21]. I. Mysiura, O. Kalantaryan, S. Kononenko, V. Zhurenko, V. Chishkala, M. Azarenkov, *Journal of Luminescence*. **188**, 319–322 (2017), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.04.045>