

УДК 535.37; 535.016; 538.9

Єщенко О.А.<sup>1</sup>, д.ф.-м.н., доц.

### Фотолюмінесценція наночастинок Cu: ефект гігантського підсилення поверхневими плазмонами

Досліджено спектри фотолюмінесценції (ФЛ) сферичних наночастинок Cu, зумовленої міжзонними випромінювальними переходами. Отримано, що інтенсивність ФЛ наночастинок міді різко зростає при зменшенні їх розмірів, досягаючи максимуму при  $d \approx 10$  нм. Виявлено гігантське підсилення квантового виходу ФЛ наночастинок Cu порівняно з об'ємною міддю:  $3,3 \cdot 10^5$  рази для наночастинок Cu розміром 5 нм. На базі теорії Бойда плазмонного підсилення локального поля показано, що гігантське підсилення ФЛ наночастинок Cu є результатом гігантського підсилення полів збуджуючих та випромінюваних фотонів сильним локальним полем поверхневих плазмонів, що збуджуються в наночастинках.

Ключові слова: наночастинок металу, поверхневі плазмони, фотолюмінесценція, підсилення локального поля.

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, 03680, м. Київ, пр-т Академіка Глушкова, 4а,  
e-mail: [yes@univ.kiev.ua](mailto:yes@univ.kiev.ua)

O. A. Yeshchenko\*, Dr. Sci., Assoc. Prof.

### Photoluminescence of Cu nanoparticles: effect of giant enhancement by surface plasmons

There were studied photoluminescence (PL) spectra of the spherical Cu nanoparticles caused by the interband radiative transitions. It was obtained that the copper nanoparticles PL intensity increases hugely with decrease of the particle size reaching maximum at  $d \approx 10$  nm. The giant enhancement of PL quantum yield of the Cu nanoparticles was revealed comparing to one in the bulk copper:  $3,3 \times 10^5$  times for Cu nanoparticles with 5 nm size. Basing on Boyd's theory of the plasmon enhancement of local field it was shown that the giant enhancement of Cu nanoparticles PL is caused by giant enhancement of the fields of exciting and emitted photons by the strong local field of surface plasmons excited in the nanoparticles.

Key words: metal nanoparticles, surface plasmons, photoluminescence, local field enhancement.

<sup>1</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv, Physics Faculty, 03680, Kyiv, Akademik Glushkov prosp., 4a,  
e-mail: [yes@univ.kiev.ua](mailto:yes@univ.kiev.ua)

Статтю представив д.ф.-м.н., проф. Єжов С.М.

### Вступ. Особливості люмінесценції об'ємних та нанорозмірних металів

Як відомо, збудження поверхневих плазмонів (ПП) у наночастинках металів приводить до підсилення локального електричного поля поблизу поверхні цих наночастинок [1]. Існування поблизу наночастинок металу області з сильним локальним електричним полем використовується в спектроскопії поверхневого підсилення, а саме в таких її методах як поверхнево підсилене комбінаційне розсіяння світла (SERS), поверхнево підсилене інфрачервоне поглинання (SEIRA), поверхнево підсилена фотолюмінесценція (SEPL) [2] та ін. Ці методи базуються на ефекті суттєвого підсилення вимушених оптичних процесів в молекулах та

кластерах, що знаходяться поблизу наночастинок металу. У той час як зазначені методи, якими досліджуються відмінні від самої наночастинок об'єкти, є добре розробленими як експериментально так і теоретично, явище люмінесценції наночастинок металів (зокрема благородних) досліджено надзвичайно слабо внаслідок дуже малої імовірності відповідних випромінювальних переходів у металах. Смуги ФЛ об'ємного срібла [3], золота та міді [4] експериментально спостерігалися поблизу краю міжзонного поглинання в цих металах та були інтерпретовані як результат прямої міжзонної випромінювальної рекомбінації електронів  $sp$ -зони провідності з дірками у валентній  $d$ -зоні в станах з квазіімпульсом, меншим ніж імпульс Фермі. Експерименти з визначення квантового виходу ФЛ об'ємних благородних металів дають

дуже малі величини порядку  $10^{-10}$ . Спостереження ФЛ наночастинок міді доповідалося, наприклад, у роботі [5]. При цьому максимум смуги ФЛ спостерігався поблизу краю міжзонного поглинання, а тому ФЛ, що спостерігалася, була інтерпретована як результат міжзонних випромінювальних переходів. Спостереження ФЛ нанорозмірних металів доповідалося тільки для сферичних наночастинок менших ніж 20 нм діаметром та від наноциліндрів з великим відношенням довжини до діаметру, що вказує на сильну залежність ефективності ФЛ від розміру та форми наночастинок.

Сильне електричне поле біля поверхні наночастинок металу, зумовлене збудженням у ній ПП, підсилює КРС та люмінесценцію молекул або кластерів, що знаходяться біля металеві наночастинок або шорсткої металеві поверхні з нанорозмірним рельєфом. Це означає, що сильне локальне поле має також підсилувати (збільшувати квантовий вихід) ФЛ самої металеві наночастинок. Теорія локального підсиленого електричного поля була створена Бойдом та ін. в [6] та Кособукіним в [7] для опису генерації 2-ї гармоніки шорсткою металеві поверхнею та КРС молекулами поблизу цієї поверхні. Пізніше Бойдом та ін. [8] було створено теорію підсилення власної ФЛ металевих наночастинок локальним полем поверхневих плазмонів в цих наночастинок.

У даній роботі представлено результати експериментальних досліджень спектрів ФЛ наночастинок міді в кварцеві матриці, підсилені локальним полем ПП в цих наночастинок. На базі теорії локального підсиленого поля [8] було виконано також теоретичні розрахунки спектрів ФЛ наночастинок *Cu*, які добре узгоджуються з експериментальними даними.

#### Фотолюмінесценція наночастинок *Cu*: експериментальні результати

Нами було досліджено спектри фотолюмінесценції нанокompatитних стекел *Cu/SiO<sub>2</sub>*, які містять сферичні наночастинок міді з середніми розмірами в діапазоні 5 – 65 нм в залежності від зразка. Деякі з отриманих спектрів подано на рис. 1(б). Крім спектрів зразків *Cu/SiO<sub>2</sub>* нами були також досліджені спектри ФЛ невідпаленого (нелеговані ксерогелі) та відпаленого *SiO<sub>2</sub>*. Відповідні спектри подано на рис. 1(а). З рис. 1(а) видно що ФЛ невідпаленого

*SiO<sub>2</sub>* знаходиться у спектральному діапазоні 380 – 480 нм з максимумом на 430 нм.

Відповідна смуга позначена як М (М – матриця). Після відпалювання у спектрі ФЛ кварцеві матриці з'являються додаткові низькоенергетичні смуги, позначені як *MA<sub>1</sub>* та *MA<sub>2</sub>*. Їх максимуми знаходяться на 600 і 670 нм. При зниженні температури з 293 до 77 К інтенсивності смуг *MA<sub>1</sub>* та *MA<sub>2</sub>* у спектрі відпаленого кварцу суттєво зменшуються, при цьому М-смуга стає домінуючою у спектрі. Така температурна поведінка свідчить про те, що смуги *MA<sub>1</sub>* і *MA<sub>2</sub>* зумовлені деякими центрами у кварцеві матриці, на яких можуть локалізуватися електронні збудження. Оскільки інтенсивність цих смуг суттєво зменшується при зниженні температури, можна зробити висновок, що свічення цих центрів відбувається внаслідок термічної активації електронних збуджень, локалізованих на цих центрах.

З рис. 1(б) видно, що у спектрах ФЛ композитних стекел *Cu/SiO<sub>2</sub>* крім смуг ФЛ матриці (М, *MA<sub>1</sub>* та *MA<sub>2</sub>*) також присутня додаткова смуга, позначена як *Cu*. Як буде показано нижче, ця смуга є смугою випромінювання наночастинок міді. Максимум *Cu*-смуги знаходиться на 560,1 нм (2,213 еВ). *Cu*-смуга відчутно перебивається з *MA<sub>1</sub>*-смугою випромінювання *SiO<sub>2</sub>*-матриці. При зниженні температури до 77 К інтенсивності смуг ФЛ матриці *MA<sub>1</sub>* і *MA<sub>2</sub>* різко зменшуються, внаслідок чого *Cu*-смуга може бути надійно виділена з загального спектру ФЛ композиту. Це найкраще видно для спектрів зразків, що містять малі наночастинок *Cu*, наприклад для зразка А2, що містить наночастинок міді з середнім розміром 5 нм (див. рис. 1(б)). *Cu*-смуга не може бути пов'язана з випромінюванням наночастинок *Cu<sub>2</sub>O*, які мають утворюватися в зразках при їх відпалюванні на повітрі, оскільки максимуми смуг ФЛ наночастинок *Cu<sub>2</sub>O* знаходяться на 450 та 475 нм, що суттєво вище за енергією, ніж положення *Cu*-смуги (560,1 нм).

Як було сказано у вступі, вперше експериментально ФЛ об'ємних міді та золота спостерігалася Мурадیانом [4]. Було показано, що максимум смуги ФЛ цих металів знаходиться поблизу краю їхнього міжзонного поглинання. Апель та ін. [9] показали, що смуги ФЛ, що спостерігалися Мурадیانом, є результатом прямої міжзонної випромінювальної рекомбінації електронів *sp*-зони провідності з дірками валентної *d*-зони в станах з квазіімпульсом, меншим ніж імпульс Фермі. Максимум смуги ФЛ

об'ємної міді [4] знаходиться на 2,11 еВ, що близько до положення максимуму Cu-смуги (560 нм: 2,21 еВ), що спостерігається у спектрах ФЛ

смуги ФЛ об'ємної міді, а також сильна розмірна залежність інтенсивності Cu-смуги (при зменшенні розміру наночастинок *Cu* її інтенсивність різко зростає), дозволяє інтерпретувати Cu-смугу як результат фотолюмінесценції наночастинок міді. Блакитний зсув на 0,1 еВ Cu-смуги відносно положення смуги ФЛ об'ємної міді буде обговорено нижче. Близькість максимуму Cu-смуги до краю міжзонного поглинання в міді дозволяє пов'язати її з міжзонними випромінювальними переходами з *sp*-станів зони провідності у *d*-стани валентної зони міді.

Як видно з рис. 1(б) при зменшенні розміру наночастинок міді спостерігається суттєве збільшення інтенсивності Cu-смуги, що відображає збільшення квантового виходу ФЛ наночастинок *Cu* при зменшенні розміру. Шляхом порівняння інтегральної інтенсивності Cu-смуги з інтенсивністю ФЛ кварцевої матриці, для якої квантовий вихід ФЛ є відомим ( $2,4 \cdot 10^{-5}$ ), було визначено квантовий вихід ФЛ наночастинок *Cu* різних розмірів. Було отримано наступні значення квантового виходу:  $3,3 \cdot 10^{-5}$  для наночастинок з середнім розміром 5 нм,  $1,3 \cdot 10^{-5}$  – для 17 нм та  $1,5 \cdot 10^{-6}$  – для 47 нм. Як було зауважено вище, збільшення ефективності ФЛ наночастинок металів при зменшенні розміру наночастинок є результатом підсилення полів збуджуючого та люмінесцентного фотонів локальним полем ПП. Для пояснення спостережуваного розмірно-залежного підсилення ФЛ наночастинок *Cu* нами було використано теорію Бойда, проаналізовану у наступному розділі.

### Теорія впливу плазмонного підсилення локального поля на фотолюмінесценцію наночастинок металів

Теорія локального підсиленого поверхневими плазмонами електричного поля поблизу шорстких металевих поверхонь, розроблена Бойдом та ін. [6], дозволяє успішно описати їх лінійні та нелінійні оптичні властивості. Бойдом та ін. була також створена теорія плазмонного підсилення локального поля системою невзаємодіючих металевих напівеліпсоїдів, в якій було показано, що інтенсивність ФЛ має залежати від відношення півосей цих еліпсоїдів [8]. У відомій теорії локального підсиленого плазмонами поля, запропонованій Кособукініним [7], розмірна залежність фактора підсилення поля отримується

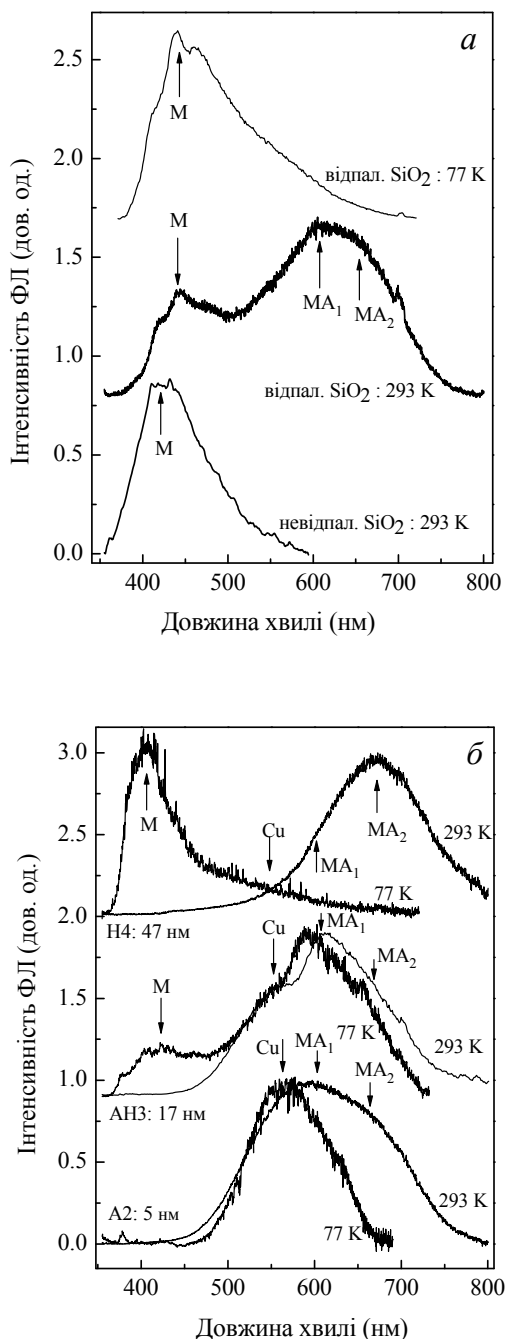


Рис. 1. Спектри ФЛ невідпаленого та відпаленого нелегованого  $SiO_2$  (а) та стекел  $Cu/SiO_2$ , що містять наночастинок *Cu* різних середніх розмірів (б), записані при температурах 293 та 77 К. Cu – смуга ФЛ наночастинок *Cu*, М – смуга ФЛ невідпаленого  $SiO_2$ ,  $MA_{1,2}$  – додаткові смуги ФЛ, що з'являються при відпалюванні  $SiO_2$ . досліджуваних зразків  $Cu/SiO_2$  (див. рис. 1(б)). Близькість спектральних положень Cu-смуги та

шляхом врахування ефектів радіаційного загасання (для великих частинок) та загасання Ландау (для малих). Зауважимо, що ефект загасання Ландау є суттєвим для наночастинок, менших ніж приблизно 1–3 нм, що неактуально для досліджених нами наночастинок, розміри яких є більшими ніж 5 нм. Крім того, що більш важливо, теорія Кособукіна не враховує ефекту поверхневого загасання плазмонів, який суттєво впливає на частоту та сталу загасання ПП-резонансу в наночастинках міді в досліджуваному діапазоні розмірів. У той же час, теорія Бойда та ін. [6,8] враховує як радіаційне, так і поверхнєве загасання поверхневих плазмонів, тобто ефекти, які є визначальними для розмірних залежностей частоти та сталої загасання ПП-резонансу в наночастинках *Cu* досліджених розмірів. Виходячи з цих міркувань, далі ми використовуємо теорію Бойда та ін. для кількісного та якісного обґрунтування припущення про плазмонну природу ефекту гігантського підсилення ФЛ наночастинок *Cu*, що спостерігається в наших експериментах. Авторами [6,8] було показано, що підсилення ФЛ металевих наночастинок має місце внаслідок підсилення полів збуджуючого (лазерного) та випроміненого (люмінесцентного) фотонів полем ПП, що відбувається внаслідок взаємодії фотонів з ПП-резонансом.

Відповідно до цієї теорії локальне електричне поле всередині наночастинок є підсиленним по відношенню до поля далеко від частинки на множник, що називається поправочним фактором локального поля

$$L_m(\omega) = \frac{D^{-1}}{\frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_m} - 1 + D^{-1} \left[ 1 + i \frac{4\pi^2 V (1 - \varepsilon(\omega)) \varepsilon_m^{1/2}}{3\lambda^3} \right]}, \quad (1)$$

де  $D$  – фактор форми або геометричний фактор ( $D=1/3$  для сферичної частинки),  $\varepsilon(\omega)$  – частотно залежна комплексна діелектрична проникність металеві наночастинок,  $\lambda$  – довжина хвилі світла.

Інтенсивність  $P(\omega_l)$  однофотонної фотолюмінесценції металеві наночастинок на частоті  $\omega_l$ , що збуджується фотоном з частотою  $\omega_{exc}$  визначається [8] як

$$P(\omega_l) = 2^4 \beta(\omega_l) |E_0|^2 V |L_{in}^2(\omega_{exc}) L_{in}^2(\omega_l)|, \quad (2)$$

де  $E_0$  – напруженість електричного поля збуджуючого світла,  $\beta(\omega_l)$  – спектр ФЛ об'ємного металу,  $V$  – об'єм наночастинок. Таким чином, спектр ФЛ наночастинок металу

визначатиметься з одного боку спектром об'ємного металу, а з іншого боку – спектральними залежностями факторів підсилення локального поля збуджуючого  $L_{in}(\omega_{exc})$  та випроміненого  $L_{in}(\omega_l)$  фотонів.

Діелектрична проникність наночастинок металу розраховується за формулою

$$\varepsilon(\omega, r) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \left[ 1 + A \frac{l_\infty}{r} \right], \quad (3)$$

в якій дійсна частина є розмірно-незалежною (бралася рівною відповідній величині для об'ємної міді), а уявна частина є розмірно-залежною з урахуванням ефекту збільшення сталої загасання ПП внаслідок розсіювання електронів на поверхні наночастинок. Тут  $r$  – радіус наночастинок;  $A$  – константа, що визначається особливостями поверхневого розсіювання електронів;  $l_\infty = v_F \tau_\infty$  – довжина вільного пробігу електронів,  $v_F$  – швидкість Фермі та  $\tau_\infty$  – час релаксації плазмових коливань в об'ємному металі при  $T = 293$  К.

Теорія підсилення ФЛ локальним полем ПП [8] дозволяє розрахувати коефіцієнт підсилення інтенсивності ФЛ від наночастинок металу порівняно з інтенсивністю ФЛ від гладкої плоскої поверхні об'ємного металу. Відповідно до цієї теорії спектральна залежність інтенсивності однофотонної ФЛ об'ємного металу визначається виразом

$$P_b(\omega_l) = \beta(\omega_l) |E_0|^2 S z_0(\omega_{exc}, \omega_l) |L_b^2(\omega_{exc}) L_b^2(\omega_l)|, \quad (4)$$

де  $z_0(\omega_{exc}, \omega_l) = [\alpha(\omega_{exc}) + \alpha(\omega_l)]^{-1}$  – ефективна глибина поглинання,  $\alpha(\omega)$  – коефіцієнт поглинання фотона з частотою  $\omega$ ,  $S$  – площа плями збудження на поверхні металу,  $L_b(\omega_{exc})$  і  $L_b(\omega_l)$  – коефіцієнти Френеля для плоскої поверхні об'ємного металу для збуджуючого та випроміненого фотонів відповідно. Для кількісного порівняння квантового виходу ФЛ наночастинок та об'ємного металу як  $S$  ми взяли площу поперечного перерізу наночастинок ( $S = \pi d^2/4$ ). Отже, виходячи зі співвідношень (2) і (4) вираз для коефіцієнту підсилення  $\eta$  є наступним:

$$\eta = \frac{P}{P_b} = 2^4 \frac{2d}{3z_0} \frac{|L_{in}^2(\omega_{exc}) L_{in}^2(\omega_l)|}{|L_b^2(\omega_{exc}) L_b^2(\omega_l)|}. \quad (5)$$

#### Розрахунки впливу плазмонного підсилення локального поля на фотолюмінесценцію наночастинок *Cu*

Спектри ФЛ наночастинок міді різних розмірів було розраховано за формулами (1), (2) та (3), де спектральну залежність  $\varepsilon(\omega)$  об'ємної міді було взято з роботи [10]. Середня довжина вільного пробігу вільних електронів в міді  $l_\infty = 11$  нм. Значення параметру  $A$  зі співвідношення (3) було взято рівним 0,107 з результатів апроксимації експериментальної залежності півширини смуги ПП в наночастинках міді функцією  $\gamma(r) = \gamma_\infty + A v_F / r$ . Спектри було розраховано для довжини хвилі збудження  $\lambda = 351,1$  нм. Рис. 2 демонструє теоретично розраховані спектри ФЛ наночастинок міді різних розмірів. Видно, що аналогічно експериментальному спектру ФЛ наночастинок міді теоретично розрахований спектр являє собою одну асиметричну смугу. Ця асиметрія є результатом неспівпадіння частоти ПП-резонансу та спектрального положення максимуму смуги міжзонної ФЛ наночастинок міді. Оскільки коефіцієнт підсилення ФЛ сильно залежить від частоти, маючи максимум на резонансній частоті ПП, різні спектральні ділянки смуги міжзонної ФЛ будуть підсилюватися по різному, що, очевидно, має приводити до її асиметрії.

Розрахунки свідчать, що максимальна інтенсивність ФЛ має спостерігатися для наночастинок *Cu* розміром 15 нм. При збільшенні розміру інтенсивність ФЛ зменшується, що відображає збільшення сталої загасання ПП внаслідок збільшення їх радіаційного загасання. У свою чергу зменшення розміру також приводить до зменшення інтенсивності ФЛ внаслідок зростання сталої загасання внаслідок посилення поверхневого розсіювання вільних електронів. З рис. 2 видно, що положення максимуму смуги ФЛ наночастинок міді характеризується немонотонною розмірною залежністю, а саме – при збільшенні розміру від 3 до 90 нм максимум смуги спочатку зміщується в блакитний бік, досягає найбільш високочастотного положення при  $d = 15$  нм, а далі зміщується в червоний бік, повертаючись при  $d = 90$  нм до свого початкового положення при  $d = 3$  нм. ПП-резонанс в наночастинках міді в  $SiO_2$ -матриці та максимум смуги ФЛ об'ємної міді дуже слабо спектрально рознесені: ПП-резонанс зміщений на  $\approx 10$  нм в блакитний бік. Тому немонотонний зсув смуги ФЛ наночасти-

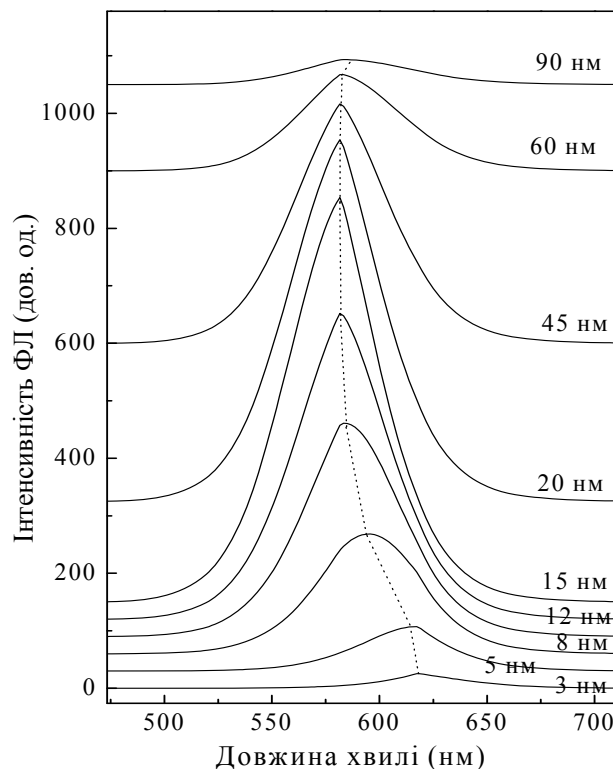


Рис. 2. Розраховані спектри ФЛ наночастинок міді різних розмірів.

нок міді є результатом немонотонної розмірної залежності коефіцієнта підсилення локального електричного поля поверхневими плазмонами. При збільшенні коефіцієнта підсилення більше підсилюється поле фотонів ФЛ з частотами, ближчими до частоти ПП-резонансу, що приводить до зміщення максимуму смуги ФЛ в бік ПП-резонансу, тобто до блакитного зсуву. При зменшенні підсилення максимум смуги повертається до свого „об'ємного” значення. Таким чином, можна зробити висновок, що зміщення смуги ФЛ наночастинок міді в бік ПП-резонансу має місце внаслідок відмінності величини підсилення для різних ділянок смуги ФЛ, що знаходяться на різній спектральній відстані від ПП-резонансу. Саме таке зміщення смуги ФЛ наночастинок *Cu* на 0,1 eV в бік вищих енергій (в бік ПП-резонансу) відносно смуги ФЛ об'ємної міді і спостерігається в наших експериментах.

За виразом (5) нами було розраховано розмірну залежність коефіцієнта підсилення ФЛ для наночастинок міді відносно об'ємної міді (рис. 3). Розрахунки було виконано для довжини хвилі збудження  $\lambda_{exc} = 351,1$  нм та випадку нормального падіння збуджуючого світлового

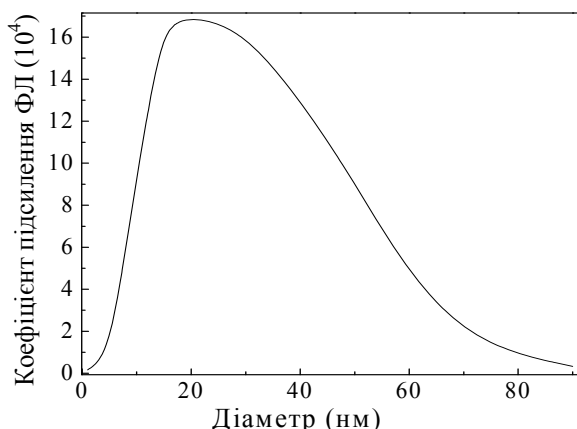


Рис. 3. Розрахована розмірна залежність коефіцієнта підсилення ФЛ наночастинок  $Cu$ .

пучка на поверхню об'ємного металу ( $\theta_0 = 0^0$ ), спектральну залежність  $\varepsilon(\omega)$  для об'ємної міді було взято з роботи [10]. Значення параметру  $A$  було взято рівним 0,107 з результатів апроксимації експериментальної залежності півширини смуги ПП функцією  $\gamma(r) = \gamma_\infty + A v_F / r$ . Звертає на себе увагу, що експеримент дає максимум підсилення ФЛ для розмірів ( $\leq 10$  нм) наночастинок міді менших, ніж теорія (20 нм): див. рис. 3. Таке неспівпадіння розміру максимального підсилення  $\epsilon$ , імовірно, результатом не зовсім правильного вибору при розрахунках значення параметру  $A$ , що визначається особливостями розсіяння вільних електронів на границі розділу частинка-матриця.

З рис. 3 видно, що максимальний коефіцієнт підсилення ФЛ ( $1,7 \cdot 10^5$ ) має спостерігатися для наночастинок  $Cu$  розміром близько 20 нм. Теоретично розраховане значення коефіцієнта підсилення добре узгоджується з експериментальними значеннями:  $3,3 \cdot 10^{-5} / 10^{-10} = 3,3 \cdot 10^5$  – для наночастинок розміром 5 нм,  $1,3 \cdot 10^{-5} / 10^{-10} = 1,3 \cdot 10^5$  – для 17 нм та  $1,5 \cdot 10^{-6} / 10^{-10} = 1,5 \cdot 10^4$  – для 47 нм. Таке хороше узгодження підтверджує висновок про те, що підсилення ФЛ є результатом підсилення полів збуджуючих та випромінених фотонів локальним полем ПП.

Автор висловлює подяку к.т.н. Алексеєнку О.А. за надані зразки нанокompatитів  $Cu/SiO_2$ , к.ф.м.н. Дмитруку А.М. за виконану ним електронну мікроскопію досліджуваних зразків

та д.ф.м.н. Дмитруку І.М. за цікаві та плідні обговорення результатів досліджень, що лягли в основу цієї роботи.

### Список використаних джерел

1. *Venger Ye. F.* Optics of small particles and dispersive media / Ye. F. Venger, A. V. Goncharenko, M. L. Dmitruk // Kyiv. – Naukova dumka. – 1999. – 347 p. (in Ukrainian).
2. *Schatz G.* Electromagnetic mechanism of SERS / G. Schatz, M. Young, R. Van Duyne // Topics in applied physics. – 2006. – Vol. 103. – P. 19–46.
3. *Knoll W.* Emission of light from Ag metal gratings coated with dye monolayer assemblies / W. Knoll, M. R. Philpott, J. D. Swalen [et al.] // Journal of Chemical Physics. – 1981. – Vol. 75. – P. 4795–4799.
4. *Mooradian A.* Photoluminescence of metals / A. Mooradian // Physical Review Letters. – 1969. – Vol. 22. – P. 185–187.
5. *Darugar Q.* Size-dependent ultrafast electronic energy relaxation and enhanced fluorescence of copper nanoparticles / Q. Darugar, W. Qian, M. A. El-Sayed [et al.] // Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Vol. 110. – P. 143–149.
6. *Boyd G. T.* Local-field enhancement on rough surfaces of metals, semimetals, and semiconductors with the use of optical second-harmonic generation / G. T. Boyd, T. Rasing, J. R. R. Leite [et al.] // Physical Review B. – 1984. – Vol. 30. – P. 519–526.
7. *Kosobukin V. A.* Size dependence of light-field enhancement caused by surface plasmon excitation / V. A. Kosobukin // Physics Letters A. – 1991. – Vol. 160. – P. 584–588.
8. *Boyd G. T.* Photoinduced luminescence from the noble metals and its enhancement on roughened surfaces / G. T. Boyd, Z. H. Yu, Y. R. Shen // Physical Review B. – 1986. – Vol. 33. – P. 7923–7936.
9. *Apell P.* Photoluminescence of noble metals / P. Apell, R. Monreal, S. Lundqvist // Physica Scripta. – 1988. – Vol. 38. – P. 174–179.
10. *Johnson P. B.* Optical constants of the noble metals / P. B. Johnson, R. W. Christy // Physical Review B. – 1972. – Vol. 6. – P. 4370–4379.

Надійшла до редколегії 25.01.2013

УДК: 538.9

Коробко<sup>1</sup> О.В., аспірант.

### Вплив молекулярної будови спиртів на швидкість випаровування під дією опромінення

Проведено дослідження з випаровування крапель спиртів різної молекулярної будови для тиску 100 мм рт. ст. при опроміненні крапель спиртів ультрафіолетовим випромінюванням довжиною хвилі 390 нм. На основі отриманих експериментальних результатів розраховані значення швидкості випаровування та температури краплин для заданих умов експерименту. Одержані експериментальні дані проаналізовані за допомогою формули Максвелла з поправками, що дозволило розрахувати коефіцієнти конденсації.

Ключові слова: випаровування, опромінення, спирти.

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 03680, м. Київ, пр-т. Глушкова 4д, e-mail: [oksana2208@i.ua](mailto:oksana2208@i.ua)

Korobko<sup>1</sup> O.V., PhD student.

### Effect of molecular structure into the rate of alcohols' evaporation under the influence of irradiation

The experimental data according liquid alcohols' droplets evaporation of different molecular structure were considered for the pressure value of 100 mm Hg and under the influence of ultraviolet irradiation ( $\lambda=390$  nm). Based on the experimental results evaporation speed's and temperature's values were calculated. The experimental results were analyzed using Maxwell's formula, with corresponding corrections, which allowed to calculate the condensation coefficients.

Key Words: evaporation, irradiation, alcohols

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv, 03680, Kyiv, Glushkova st., 4d, e-mail: [oksana2208@i.ua](mailto:oksana2208@i.ua)

Статтю представив академік НАН України, д.ф.-м.н., проф. Булавін Л.А.

Однією з актуальних задач сьогодення є вивчення впливу опромінення на поведінку конденсованих середовищ, зокрема, дослідження зміни параметрів процесів випаровування під дією опромінення, оскільки, процес випаровування з розчину є основою виготовлення медичних препаратів, ліків та сухих продуктів харчування.

Даній проблемі присвячено велику кількість як теоретичних, так і експериментальних робіт, зокрема, виявлено зміни характеристик деяких органічних речовин бензольного ряду під час випаровування при опроміненні [1]. Але механізм впливу опромінення на процеси, що відбуваються в рідинах та рідинних системах, не є до кінця з'ясованим. Важливим напрямком тут є дослідження процесів випаровування інших речовин за різних термодинамічних умов.

В роботі вивчається поведінка спиртів, котрі утворюють гомологічний ряд, відрізняючись на деяку постійну величину, а саме, групу  $\text{CH}_2$ . Так як із-за подібності структури вплив опромінення може носити однаковий характер, а відмінності в

поведінці можуть бути інтерпретованими додаванням  $\text{CH}_2$  групи, спирти були вибрані об'єктом запропонованих досліджень. Крім того, варто відмітити, що області використання спиртів численні й різноманітні. Найбільш перспективними напрямками використання спиртів є: застосування в якості палива, виробництво розчинників, виробництво синтетичних миючих засобів, парфумерії та косметики, використання в харчовій і фармацевтичній промисловості, спирти виступають проміжними продуктами для основного органічного синтезу тощо[2].

Метою даної роботи є дослідження впливу ультрафіолетового опромінення на швидкість випаровування крапель спиртів бутанолу, пентанолу та нанолу за тискову 100 мм рт. ст. в атмосфері азоту.

Дані дослідження проводяться за допомогою експериментальної установки, схему якої та методику виконання експерименту детально наведено в роботі [3].