

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТВЕРДЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В АКТИВНОМ АЗОТЕ

В. Д. Шатров, О. Ф. Пугачев и Е. Б. Гордон

Изучена люминесценция в видимой области при 300 и 77° К поликристаллических антрацена, *n*-терфенила, дибензоила и кристаллофосфора БЗ<sup>ж</sup> в активном азоте, а также под действием атомов N и метастабильных молекул N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>). Найдено, что в активном азоте с примесью кислорода люминесцируют все исследованные вещества, и что люминесценция возбуждается главным образом УФ излучением молекулы NO. В чистом активном азоте люминесценцию дают дибензоил (спектр совпадает со спектром фосфоресценции) и БЗ<sup>ж</sup> (спектр совпадает со спектром радикало-рекомбинационной люминесценции под действием атомов N). Обнаружено, что атомы N в отличие от атомов H не способны возбудить люминесценцию твердых ароматических веществ. Молекулы N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) возбуждают люминесценцию лишь дибензоила (спектр совпадает со спектром фосфоресценции). Сделано заключение, что в активном азоте способны люминесцировать лишь хорошо фосфоресцирующие ароматические вещества, и что эта люминесценция обязана передаче возбуждения от N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) к твердой поверхности. Вероятность акта люминесценции дибензоила при ударе о его поверхность молекулы N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) при 77° К составляет по оценке 10<sup>-2</sup> ÷ 10<sup>-3</sup>. Предложено использовать вещества типа дибензоила для регистрации метастабильных молекул азота в газовой фазе.

Процессы передачи энергии от активных частиц в газовой фазе электронов, возбужденных молекул, атомов и свободных радикалов на поверхность твердого тела играют важную роль, например, в технике газовых лазеров.

Настоящая работа посвящена изучению переноса энергии в системе «активный азот—поверхности твердого тела». В качестве объектов исследования взяты хорошо люминесцирующие в видимой области спектра ароматические вещества антрацен, *n*-терфенил, дибензоил и неорганический люминофор БЗ<sup>ж</sup> (на основе ZnS·CdS-Ag). В этом случае процесс передачи энергии мог быть достаточно легко обнаружен по люминесценции твердого вещества в атмосфере активного азота.

Под активным азотом обычно подразумевают сложную систему частиц, получающихся в электрическом разряде молекулярного азота. В его состав входят атомы N, молекулы азота в метастабильном состоянии N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) и в состоянии N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>), обуславливающие за счет перехода B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> → A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> желто-зеленое свечение активного азота, а также другие возбужденные состояния [1]. При этом электронно-возбужденные молекулы могут образовываться как в разряде, так и вне его при рекомбинации атомов N (азотное послесвечение).

Практически все компоненты активного азота способны в принципе вызвать люминесценцию твердого вещества. Атомы N могут возбуждать хемилюминесценцию в реакции с органическим веществом подобно тому, как это имеет место для атомов H [2], либо радикало-рекомбинационную люминесценцию (РРЛ), обусловленную процессами хемосорбции и рекомбинации атомов на поверхности (например, РРЛ известна для системы N + кристаллофосфор [3]). Метастабильные молекулы N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) способны возбудить при столкновении с поверхностью электронные уровни твердого вещества [4]. Нужно учитывать фотолюминесценцию твердого вещества под действием УФ излучения активного азота, обнаруженного в [5, 6].



В работе определен вклад различных типов активных частиц в общий баланс переноса энергии от активного азота. Изучены спектральные характеристики люминесценции, получен ряд выводов о механизме передачи энергии на органические вещества и выявлены существенные отличия от механизма передачи на неорганические люминофоры.

Методика эксперимента. Активный азот получался в потоке с помощью безэлектродного ВЧ разряда в чистом азоте при давлении 0.5–5 тор.

На этой же установке при разряде в смеси 99% Ar + 1% N<sub>2</sub> были проведены опыты по возбуждению люминесценции атомами N. В данных условиях можно ожидать практически полную диссоциацию азота. Для устраниения метастабильных молекул N<sub>2</sub> (A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>), образующихся в результате рекомбинации атомов N, использовался известный прием [7] — в поток газа непосредственно перед образцом помещался фильтр из стекловаты.

Исследуемые вещества наносились на стеклянную подложку путем осаждения из водной суспензии. Образец помещался в поток активного азота и тщательно экранировался от УФ света из разрядной трубки. При необходимости образец мог быть охлажден до ~ 77° К. В работе использовался азот марки «особой чистоты», который дополнительно очищался пропусканием через охлаждаемую жидким азотом медную трубку длиной 3 м и диаметром 10 мм. Этот прием позволил практически полностью устранить примесный радикал ĊN, обуславливающий появление в спектре послесвечения линий ĊN (2Π → 2Σ).<sup>1</sup>

Эксперименты по возбуждению люминесценции метастабильным состоянием N<sub>2</sub> (A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) также были проведены на потоковой установке. Молекулы N<sub>2</sub> (A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) получались при смешении проходящего через разряд постоянного тока (U ≈ 150 в, I ≈ 1 ма) аргона с молекулярным азотом в результате передачи возбуждения с Ar (3P<sub>0,2</sub>) на N<sub>2</sub> [8]. Факт переноса энергии с Ar\* на N<sub>2</sub> констатировался по появлению характерного фиолетового пламени в месте смешения, обусловленного переходом N<sub>2</sub> (C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> → B<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>). Опыты проводились в этом случае только при комнатной температуре.

Для сравнения были сняты также спектры фотолюминесценции (ФЛ) исследованных веществ при возбуждении линией λ = 365 нм ртутной лампы ПРК-4.

Люминесценция регистрировалась спектрометром ИСП-51 и фотоэлектрической приставкой ФЭП-1 с фотоэлектронным умножителем ФЭУ-17А. Для повышения чувствительности установки стандартные входная и выходная щели спектрометра ИСП-51 были заменены другими с пределом раскрытия 4 мм. Разрешение при максимальных щелях было не хуже 5 нм. Спектры люминесценции исправлялись на спектральную чувствительность ФЭУ и дисперсию спектрометра.

Результаты экспериментов. Антрацен и *n*-терфенил в активном азоте не дали регистрируемой люминесценции ни при 300° К, ни при 77° К, в то же время наблюдалось яркое свечение дибензоила и люминофора БЗ<sup>м</sup> при 77° К. Спектр люминесценции дибензоила в активном азоте (рис. 1, а) совпадает со спектром фотолюминесценции (рис. 1, б) и не отличается от спектра фосфоресценции [9] дибензоила. Спектр люминесценции кристаллофосфора БЗ<sup>м</sup> (рис. 2, а) по сравнению со спектром фотолюминесценции (рис. 2, б) содержит дополнительный пик на λ ≈ 480 нм. Интегральная интенсивность люминесценции в активном азоте БЗ<sup>м</sup> при одних и тех же условиях приблизительно в 2 раза превосходит интенсивность люминесценции дибензоила.

Следует отметить, что при наличии небольшой примеси кислорода в азоте антрацен и *n*-терфенил обнаруживают люминесценцию. Свечение сохраняется и при экранировке образцов антрацена и *n*-терфенила от пря-

<sup>1</sup> На спектр послесвечения азота существенно влияет также примесь кислорода. Даже незначительные его следы приводят к появлению интенсивных линий в фиолетовой и УФ областях спектра, обязанных переходам NO(B<sup>2</sup>Π → X<sup>2</sup>Π).



мого контакта с газом полиэтиленовой пленки (для дибензоила и  $BZ^*$  в чистом активном азоте такая экранировка приводит к исчезновению люминесценции). Этот факт указывает на то, что люминесценция антрацена и *n*-терфенила вызвана УФ излучением молекулы NO.

Под действием атомов N из исследованных веществ люминесценцию дал только кристаллофосфор  $BZ^*$ . Характеристики люминесценции, интенсивность и спектр (рис. 2, *в*) в этом случае были схожи с характеристиками люминесценции  $BZ^*$  в активном азоте.

При воздействии возбужденных молекул  $N_2 (A^3\Sigma_u^+)$  люминесценция наблюдалась лишь в дибензоиле в районе 520—580 нм, т. е. в области его фосфоресценции. Отметим, что в дибензоиле в отличие от других исследованных веществ сильно выражено температурное тушение люминесценции.

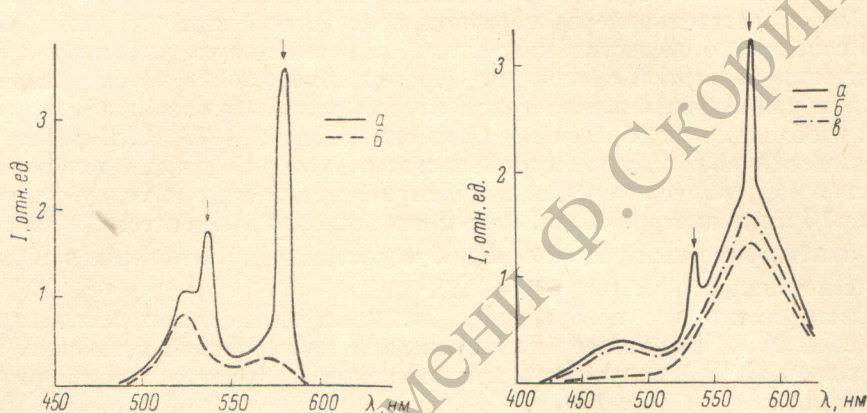


Рис. 1. Спектры люминесценции дибензоила в активном азоте (*a*) и спектр фотолюминесценции дибензоила (*б*) при  $T=77^\circ K$ .

Линии, отмеченные стрелками, обязаны излучению активного азота (первая положительная система).

Рис. 2. Спектр люминесценции  $BZ^*$ : в активном азоте (*a*), при возбуждении (*б*), под действием атомов N (*в*).  $T=77^\circ K$ .

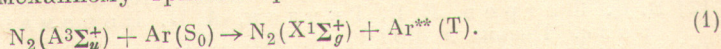
Линии, отмеченные стрелками, обязаны излучению активного азота (первая положительная система).

В частности, по нашим измерениям, квантовый выход фотолюминесценции при переходе от 300 к  $77^\circ K$  увеличивается в дибензоиле в несколько десятков раз, тогда как в антрацене, *n*-терфениле и  $BZ^*$  практически не изменялся. Несмотря на тушение, люминесценция, индуцированная молекулами  $N_2 (A^3\Sigma_u^+)$ , обнаружена именно в дибензоиле (опыты проводились при комнатной температуре).

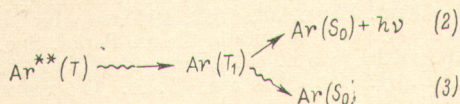
**Обсуждение результатов.** Люминесценция дибензоила в активном азоте не есть фотолюминесценция. Об этом свидетельствуют результаты наших экспериментов с экранировкой исследуемой поверхности от активного азота полиэтиленовой пленкой и тот факт, что УФ излучение активного азота неспособно вызвать свечение хорошо люминесцирующих антрацена и *n*-терфенила. Отсутствие люминесценции исследованных ароматических веществ под действием атомов N свидетельствует о том, что атомы азота в отличие от атомов водорода [2] не способны возбудить хемилюминесцентную реакцию. Люминесценция ароматических веществ по радикало-рекомбинационному механизму в данном случае также не имеет места (ее эффективность по крайней мере в  $10^3 \div 10^4$  раз ниже, чем у кристаллофосфоров). Эти рассуждения приводят к выводу, что наблюдаемая в настоящей работе люминесценция дибензоила в активном азоте обязана электронно-возбужденным частицам. Из таких частиц в наибольших количествах в активном азоте присутствуют метастабильные триплетные молекулы  $N_2 (A^3\Sigma_u^+)$  [1] (энергия возбуждения  $\sim 6$  эв). И действительно, в прямых опытах была обнаружена люминесценция под действием  $N_2 (A^3\Sigma_u^+)$  именно в дибензоиле.



Ароматические углеводороды типа антрацена и *n*-терфенила, как известно [10], в кристаллическом состоянии хорошо флуоресцируют, но практически не фосфоресцируют. Дибензоил относится к ароматическим карбонильным соединениям, в которых возможна фосфоресценция в кристаллическом состоянии [10]. Более того, из спектра его фотолюминесценции (рис. 1, б) следует, что в дибензоиле при фотовозбуждении фосфоресценция дает основной вклад в свечение. Можно предположить, что триплетные молекулы  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  могут возбудить люминесценцию лишь способного фосфоресцировать кристалла. Это согласуется с общепринятыми представлениями о передаче энергии [10] (передача энергии с  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  наиболее вероятно по механизму триплет-триплетного переноса)



Далее следуют процессы



(Обозначения общепринятые:  $Ar(S_0)$ ,  $Ar(T_1)$ ,  $Ar^{**}(T)$  — ароматическая молекула соответственно в основном синглетном, первом триплетном, верхнем триплетном состоянии). В дибензоиле выход излучательного процесса (2) достаточно высок, тогда как в ароматических углеводородах типа антрацена и *n*-терфенила, как известно [10], очень эффективно идет тушение триплетного состояния [процесс(3)].

Люминесценция неорганического люминофора  $BZ^{**}$  в активном азоте обусловлена, по-видимому, атомами N. На это указывает совпадение спектров люминесценции в активном азоте и под действием атомов N (рис. 2, а, б) и присутствие дополнительной полосы ( $\lambda \sim 480$  нм), характерной для радикало-рекомбинационной люминесценции кристаллофосфоров [3].

Таким образом, оказалось, что механизмы возбуждения люминесценции органических [ароматических и неорганических (кристаллофосфоры)] полупроводников в активном азоте существенно различны. Благодаря этому органические и неорганические люминофоры чувствительны к различным компонентам активного азота: неорганические люминофоры, как известно [3], люминесцируют под действием атомов азота с квантовым выходом  $\eta_n = 10^{-6} - 10^{-7}$  на одно столкновение атома с поверхностью, и, как показано в настоящей работе на примере  $BZ^{**}$ , не реагируют на другие его компоненты; органические люминофоры типа дибензоила (и, по-видимому, другие хорошо фосфоресцирующие вещества) обнаруживают интенсивное свечение под действием метастабильных молекул азота и не люминесцируют под влиянием атомов азота.

Сам факт наблюдения люминесценции дибензоила в активном азоте свидетельствует о высокой эффективности переноса энергии возбуждения молекулы азота на электронные уровни поверхности. Действительно, в активном азоте [11]

$$[N_2(A^3\Sigma_u^+)]/[N] \approx 6 \cdot 10^{-22} [N_2], \quad (4)$$

где  $[N_2(A^3\Sigma_u^+)]$ ,  $[N]$  и  $[N_2]$  — концентрации в  $см^{-3}$  метастабильных молекул, атомов и молекул азота. В условиях наших экспериментов  $[N_2] \approx 3 \cdot 10^{16} см^{-3}$ , тогда из (4) получим

$$[N_2(A^3\Sigma_u^+)]/[N] \approx 2 \cdot 10^{-5}. \quad (5)$$

Тем не менее интегральная интенсивность люминесценции дибензоила в активном азоте всего в 2 раза меньше, чем интенсивность свечения  $BZ^{**}$  (при одинаковых площадях поверхности образцов). Таким образом, дибензоил в  $2.5 \cdot 10^4$  раз более чувствителен к метастабильным молекулам, чем  $BZ^{**}$  к атомам N. Отсюда для квантового выхода люминесценции при



передаче энергии от молекулы  $N_2 (A^3 \Sigma_u^+)$  к поверхности дибензоила следует оценка

$$\tau_2 \approx \tau_1 \cdot 2.5 \cdot 10^4 = 2.5 \cdot 10^{-2} \div 2.5 \cdot 10^{-3}. \quad (6)$$

Вышесказанное позволяет предложить комбинацию неорганических и органических люминофоров для анализа состава активного азота (или смеси возбужденных молекул и атомов азота любого другого происхождения).

#### Литература

- [1] A. Wright, C. A. Winkler. Active Nitrogen. Academic Press, N. Y., 1968.
- [2] В. Д. Шатров, Е. Б. Гордон, А. Н. Пономарев, В. Л. Тальрозе. Письма в ЖЭТФ, 13, 344, 1971.
- [3] В. А. Соколов, А. Н. Горбань. Люминесценция и адсорбция. Изд. «Наука», М., 1969.
- [4] D. Odile. J. Chim. phys. et phys. chim. biol., 67, 1137, 1970.
- [5] R. A. Young. J. Chem. Phys., 33, 1112, 1960.
- [6] I. M. Campbell, B. A. Thrush. Trans. Farad. Soc., 65, 32, 1969.
- [7] A. Fontijn, R. Ellison. J. Chem. Phys., 54, 3649, 1971.
- [8] D. W. Setser, D. H. Stedman, J. A. Coxon. J. Chem. Phys., 53, 1004, 1970.
- [9] В. Л. Ермолаев. Усп. физ. наук, 80, 3, 1963.
- [10] М. Виндзор. В сб. «Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений», ред. Д. Фокс, М. М. Лейбс, А. Вайсбергер, т. 2. Изд. Мир», М., 1968.
- [11] B. A. Thrush. J. Chem. Phys., 47, 3691, 1967.

Поступило в Редакцию 4 октября 1972 г.