

В. Д. ШАТРОВ, Е. Б. ГОРДОН, А. Н. ПОНОМАРЕВ,
член-корреспондент АН СССР В. Л. ТАЛЪРОЗЕ

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, ВЫЗВАННАЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ АТОМОВ ВОДОРОДА С ПОВЕРХНОСТЯМИ ТВЕРДЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Люминесценция, сопровождающая химические реакции, привлекает внимание большого числа исследователей (¹⁻³). В самое последнее время перспективы создания химических лазеров в видимой области спектра дали новый стимул к развитию этой области химической физики (см., например, (⁴⁻⁶)). В химическом лазере поставщиком энергии, которая может быть преобразована в стимулированное излучение, является один или несколько элементарных актов реакции. Поэтому при подборе рабочих смесей и выборе условий протекания химического процесса целесообразно изучение с точки зрения люминесценции выделенного элементарного акта.

В данной работе предпринято исследование хемилюминесценции в реакции присоединения атома водорода к ароматическим молекулам. Такие реакции обладают, как известно, большими константами скорости (⁷), а их тепловой эффект, составляющий по оценкам $2 \div 2,5$ эв, позволяет надеяться на появление свечения в видимой области спектра. Авторами показано, что взаимодействие тепловых атомов водорода с поверхностями большого числа органических соединений сопровождается заметным свечением поверхностного слоя. Люминесценция наблюдалась для ряда ароматических, гетероароматических соединений и красителей. В настоящей работе рассмотрены результаты исследований индуцированного атомами H свечения ароматических веществ.

Методика эксперимента. Поликристаллы исследуемых соединений помещались для лучшего теплоотвода на серебряную подложку. Облучение производилось в потоке молекулярного водорода с примесью атомов H при общем давлении около 1 тор. Водород, получаемый электролизом воды, очищался пропусканием через стенки нагретого никелевого капилляра (⁸). Атомы генерировались в безэлектродном высокочастотном разряде. С целью уменьшения гетерогенной рекомбинации стенки измерительной ячейки и подводящей системы покрывались ортофосфорной кислотой. Степень диссоциации водорода вблизи образца составляла несколько процентов.

Спектры люминесценции регистрировались с помощью спектрометра ИСП-51 и фотоэлектрической приставки ФЭП-1 с фотоэлектронным множителем ФЭУ-17А. Для повышения чувствительности установки ширины входной и выходной щелей спектрометра увеличены до $1 \div 1,2$ мм. Конструкция измерительной ячейки позволяла регистрировать как спектры люминесценции под действием атомов H (H-люминесценции или H-л.), так и спектры фотолюминесценции (ф.л.) одного и того же образца. Ф.л. возбуждалась светом $\lambda < 380$ мμ от ртутной лампы ПРК-4. Спектры люминесценции исправлялись на спектральную чувствительность ФЭУ-17А и дисперсию прибора.

Все опыты проводились при температуре около 300° К.

Результаты экспериментов. Люминесценция в видимой части спектра возникла при бомбардировке атомами H твердых нафталина, дифенила, *n*-терфенила, антрацена, коронена, флуорена, хризена, фенантре-

на, пирена, тетрацена, перилена, бензофенона, антрахинона, антрона, 9-бромфенантрена.

На рис. 1 приведены спектры Н-л., а также ф.л. антрацена, *n*-терфенила, тетрацена, перилена и бензофенона в области 400 ÷ 620 м μ . Указанные вещества были подвергнуты тщательной очистке, антрацен очищался зонной плавкой, *n*-терфенил, тетрацен, перилен, бензофенон — возгонкой и перекристаллизацией. Спектры ф.л., приведенные на рис. 1, не отличаются от описанных в литературе (⁹⁻¹²). Основными особенностями Н-люминесценции исследованных соединений являются:

1. Для всех веществ спектр состоит из широкой полосы с максимумом при $\lambda \approx 590 \div 600$ м μ (что соответствует энергии кванта 2,0 эв). В антрацене, *n*-терфениле, бензофеноне наблюдается также более слабая полоса на $\lambda \approx 520$ м μ (энергия кванта 2,4 эв).

2. Спектры Н-л. и ф.л. не имеют общих полос.

3. Спектр Н-л. сдвинут в длинноволновую область по сравнению с ф.л.

4. Интенсивность Н-л. в 50 ÷ 200 раз слабее, чем интенсивность свечения в аналогичных условиях промышленного люминофора БМ-3 (ZnS·CdS : Ag).

5. Интенсивности Н-л. и ф.л. не коррелируют. Вещества с сильно отличающимися (на 3—4 порядка) интенсивностями ф.л., дают Н-л с близкими интенсивностями — например, антрацен и тетрацен.

Обсуждение результатов. Характеристики Н-люминесценции ароматических соединений показывают, что ее механизм должен коренным образом отличаться от исследованной рядом авторов люминесценции кристаллофосфоров под действием атомарного водорода (¹³), названной радикало-рекомбинационной люминесценцией (р.р.л.). Р.р.л. связана с процессами адсорбции атомов с образованием «прочной» связи (заряженная форма) и рекомбинации адсорбированных атомов с атомами из газовой фазы. Эти процессы генерируют пары электрон — дырка, что приводит к обычному рекомбинационному механизму свечения кристаллофосфоров.

Поэтому, характерной особенностью р.р.л. является наличие в ее спектре полос, общих с ф.л. Н-люминесценция ароматических соединений не только не близка спектрально к фотолюминесценции, но даже не наблюдается корреляции между спектрами этих двух видов неравновесного свечения.

Положение полос спектров Н-л. исследованных ароматических соединений свидетельствует о том, что Н-л. происходит с более низколежащих уровней, чем ф.л. По нашему мнению, центрами свечения в Н-л. могут являться свободные радикалы, возникающие в реакции присоединения атома водорода к ароматическим молекулам. Образование радикалов присоединения атома Н к ароматическим молекулам при бомбардировке тепловыми атомами водорода твердых ароматических соединений доказано методом э.п.р. (¹⁴). Возникающий в результате реакции возбужденный радикал ($E \sim 2,0 - 2,5$ эв) с некоторой вероятностью может излучить фотон. Кван-

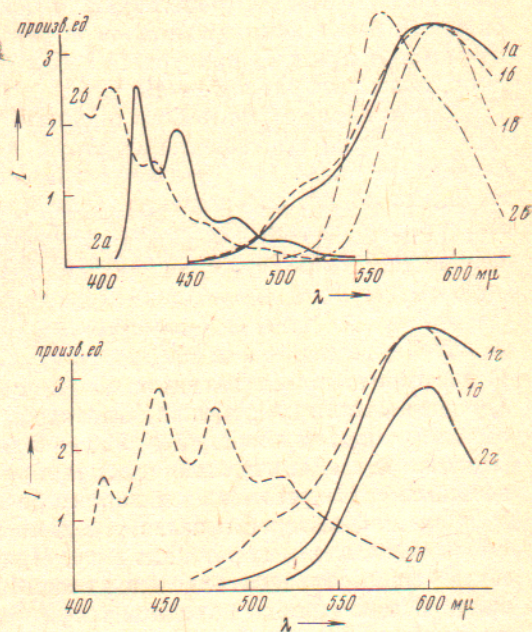


Рис. 1. Спектры Н-л. (1) и ф.л. (2) антрацена (а), *n*-терфенила (б) и тетрацена (в), перилена (г) и бензофенона (д)

товый выход р.р.л. на один акт рекомбинации атомов Н для люминофоров на основе ZnS, CdS составляет $10^{-4} \div 10^{-5}$ ⁽¹³⁾, а вероятность рекомбинации при ударе о поверхность $10^{-2} \div 10^{-3}$ ⁽¹⁵⁾. Отсюда эффективный квантовый выход Н-л. в расчете на одно столкновение атома водорода с поверхностью составляет $10^{-8} \div 10^{-10}$. Чтобы оценить вероятность присоединения атома водорода к твердому ароматическому соединению при ударе о его поверхность, мы экстраполировали измеренную в работе ⁽¹⁶⁾ начальную скорость накопления радикалов в бензоле при его облучении тепловыми атомами Н при температуре 130° К к комнатной температуре. Эта вероятность оказалась равной $\sim 10^{-4}$.

Таким образом, по нашим оценкам, квантовый выход хемилюминесценции в реакции присоединения атома водорода к ароматической молекуле составляет около 10^{-5} . Эта величина соответствует значению, ожидаемому из самых общих соображений, если предположить, что в результате реакции присоединения образуется возбужденный радикал, в котором излучение фотона конкурирует с колебательной релаксацией:

$$\eta \simeq \tau_{\text{колеб}} / \tau_{\text{излуч}} = 10^{-13} / 10^{-8} = 10^{-5}.$$

В настоящее время трудно сказать, с каких именно уровней радикала (дублетных или кватерных) происходит Н-л. Наличие в спектрах Н-л. различных веществ полосы $\lambda \simeq 590 - 600$ мμ, энергия кванта для которой близка к энергии, выделяющейся при реакции присоединения атома Н, свидетельствует о резонансном характере Н-л. ароматических веществ.

Большой интерес вызывает дальнейшая судьба свободных радикалов, образовавшихся в первичном акте. При рекомбинации с другим атомом Н может либо образоваться новое соединение, в котором на одну двойную связь меньше, чем в исходном соединении, либо в реакции диспропорционирования восстановится исходное вещество с выделением молекулярного водорода. В первом случае из-за накопления одинарных связей интенсивность Н-л. должна уменьшаться со временем. Для исключения этой альтернативы был поставлен эксперимент с длительным (в течение 8 час.) облучением образца потоком атомов и одновременной регистрацией Н-л. В течение всего времени облучения не было обнаружено никаких заметных изменений интенсивности и спектрального состава Н-л. Этот результат свидетельствует в пользу реакции диспропорционирования.

Авторы выражают благодарность И. Г. Батехе за полезные обсуждения.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
9 IX 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. F. Vassil'ev, *Chemiluminescence in Liquid—Phase Reactions*, Progress in Reaction Kinetics, 4, 1967. ² В. Я. Шляпникох, О. Н. Карпухин и др. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, «Наука», М., 1966. ³ K. D. Gundermann, *Chemilumineszenz Organischer Verbindungen*, Berlin—Heidelberg—N. Y., 1968. ⁴ В. А. Thrush, C. J. Halstead, A. McKenzie, *J. Phys. Chem.*, 72, 3711 (1968). ⁵ Н. Н. Brömer, W. Swirner, *Zs. Naturforsch.*, 24a, 118 (1969). ⁶ R. R. Reeves, J. A. Emerson, *J. Chem. Phys.* 52, 2161 (1970). ⁷ а) M. Anbar, D. Meyerstein, P. Neta, *Nature*, 209, 1345 (1966); б) M. C. Sauer, B. Ward, *J. Phys. Chem.*, 71, 3971 (1967). ⁸ Н. А. Галлактинова, Водород в металлах, М., 1967. ⁹ J. B. Birks, A. J. W. Cameron, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A249, 297 (1959). ¹⁰ J. A. Katul, A. B. Zahlan, *J. Chem. Phys.*, 47, 1012 (1967). ¹¹ B. Stevens, *Spectrochimica acta*, 18, 439 (1962). ¹² А. С. Гаевский, А. Н. Файдыш, *ДАН*, 172, 809 (1967). ¹³ В. А. Соколов, А. Н. Горбань, Люминесценция и адсорбция, «Наука», 1969. ¹⁴ Н. Fisher, *Zs. Naturforsch.*, 17a, 693 (1962); В. Д. Шатров, И. И. Чхеидзе, *Хим. высокие энергии*, 5, № 1, (1971). ¹⁵ В. В. Стыров, *Кинетика и катализ.*, 9, 124, (1968). ¹⁶ В. Д. Шатров, Диссертация, МФТИ, 1969.