

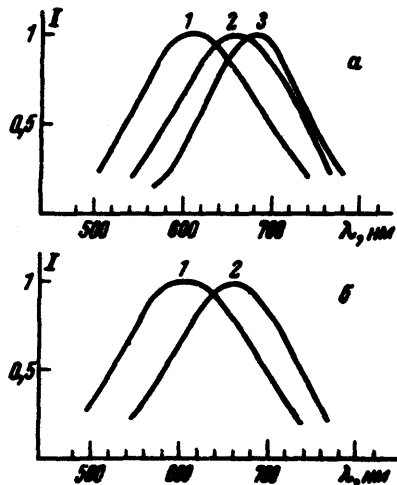
## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТВЕРДЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ БОМБАРДИРОВКЕ ТЕПЛОВЫМИ АТОМАМИ ВОДОРОДА

В. Д. Шапоров, Е. Б. Гордон, А. Н. Пономарев,  
В. Л. Тальрозе

В работе [1] нами было обнаружено свечение твердых ароматических веществ при их бомбардировке атомами Н (Н-люминесценция или НЛ). Это свечение связывалось с хемилюминесценцией в результате реакции присоединения атома водорода к ароматической молекуле



В данной работе исследовалась НЛ твердых органических красителей при комнатной температуре. Измерения проводились на установке, позволяющей регистрировать спектры НЛ и фотолюминесценции (ФЛ) [1]. Для повышения чувствительности в данной работе применен светосильный спектрометр типа ССР [2] и фотоэлектронный умножитель с щелочным фотокатодом ФЭУ-79. Использовались вещества марки "краситель для микроскопии".



*a* - спектры НЛ, *b* - спектры ФЛ, кривая 1 - спектры Аурамина ОО, кривая 2 - спектры Тиофлавина, кривая 3 - спектры Акридинового желтого

НЛ наблюдалась в Акридиновом желтом, Аурамеине ОО, Тартразине, Титановом желтом, Тиофлавине, Примулине. Не обнаружено НЛ (выход НЛ меньше  $10^{-12}$  квантов на одно соударение атома Н с поверхностью) в видимой области спектра в Акридиновом оранжевом, Корифосфине, Флуоресцеине, Профлавине, Пиронине "Б", Фуксине кислом и Феносафранине.

На рис. *a* приведены спектры НЛ некоторых из исследованных красителей (спектры исправлены на спектральную чувствительность установки).

Основные свойства НЛ изученных органических красителей могут быть сформулированы следующим образом: 1) НЛ в видимой области дают красители, не имеющие полос поглощения в области  $\lambda > 550$  нм; 2) при сдвиге спектра поглощения красителя происходит сдвиг спектра НЛ в том же направлении; 3) спектр НЛ состоит из широкой полосы; причем для красителей, способных к ФЛ (квантовый выход  $> 10^{-7}$ ), спектры НЛ и ФЛ практически совпадают (рисунок).

Перечисленные свойства существенно отличаются от соответствующих характеристик НЛ простых ароматических веществ (наличие НЛ у всех исследованных ароматических веществ, спектр в виде широкой полосы на  $\lambda \sim 600$  нм со слабыми изменениями от вещества к веществу [1]). Если в ароматических соединениях излучающими центрами, по-видимому, являются электронновозбужденные радикалы, образующиеся по реакции (1), то в красителях источник излучения — молекулы основного вещества или примесные центры (об этом свидетельствует совпадение полос НЛ и ФЛ). Для принятия в красителях механизма возбуждения химической реакцией (1) необходимо предположить существование эффективного переноса энергии от возбужденного радикала к матрице. Энергия возбуждения радикала может быть оценена величиной  $E^* \sim 2 - 2,5$  эв [1]. Перенос энергии от радикала к матрице возможен, если последняя имеет электронные уровни  $E < E^*$ . Для изученных красителей  $E_s = 2,9 - 2$  эв,  $E_T = 2,5$  эв [3]. Таким образом, перенос возбуждения с радикала на матрицу может иметь место.

Понижение возбужденных уровней красителя должно приводить к сдвигу спектра НЛ в инфракрасную область. Это объясняет отсутствие НЛ в видимой области для красителей, окрашенных в порошок в темно-красный, синий и зеленый цвет.

Можно предложить и другой механизм НЛ красителей, аналогичный механизму радикалорекомбинационной люминесценции (РРЛ) неорганических кристаллофосфоров [4]. РРЛ, как известно [4], обязана процессам хемосорбции с образованием заряженной формы и гетерогенной рекомбинации атомов на поверхности твердого вещества. Такой механизм, однако, маловероятен для красителей и ароматических веществ, если учитывать высокую активность указанных веществ по отношению к реакции присоединения атома Н к ароматическому кольцу (энергия активации процесса около 3 ккал/моль).

Результаты настоящего сообщения и работы [1] позволяют выдвинуть следующий механизм Н-люминесценции твердых соединений с ароматическими кольцами при их взаимодействии с атомами Н. Энергия выделяется в реакции присоединения (1) на образующемся свободном радикале в виде электронного возбуждения. Если уровни возбуждения матрицы лежат выше уровня возбуждения радикала, то центрами НЛ являются радикалы. Люминесценция в видимой области при этом соответствует излучению, близкому к резонансному. В случае матрицы, молекулы которой обладают низколежащими уровнями возбуждения, происходит передача энергии на матрицу и наблюдается излучение в полосе фотолюминесценции вещества. В соответствии с этим спектр НЛ слабо изменяется при сдвиге спектра ФЛ, если ФЛ лежит в области  $\lambda_{ФЛ} < 600$  нм и совпадает со спектром ФЛ, если  $\lambda_{ФЛ} > 600$  нм.

В заключение отметим, что НЛ в красителях может индуцироваться не только реакцией типа (1), но и вторичными реакциями с участием радикалов МН:  $H + MN \rightarrow M_1^*$ .

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
26 февраля 1971 г.

### Литература

- [ 1 ] В.Д.Шатров, Е.Б.Гордон, А.Н.Пономарев, В.Л.Тальрозе. ДАН СССР, 197, №2, 1971.
  - [ 2 ] Р.Ф.Васильев, Т.Н.Жучкова, С.М.Петухов. Оптико-механическая промышленность, №3, 2, 1963.
  - [ 3 ] А.Н.Теренин. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л., изд. Наука, 1967.
  - [ 4 ] В.А.Соколов, А.Н.Горбань. Люминесценция и адсорбция, М., изд. Наука, 1969.
-