

Краткие сообщения

09

Тушение трибо- и фотолюминесценции в смеси кристаллов $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ и $NaNO_2$

© Г.Л. Шарипов, А.А. Тухбатуллин, А.М. Абдрахманов, М.Р. Муфтахутдинов

Институт нефтехимии и катализа РАН,
450075 Уфа, Россия
e-mail: glus@anrb.ru

(Поступило в Редакцию 20 июля 2012 г.)

Обнаружено тушение трибо- и фотолюминесценции кристаллов $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ при добавлении $NaNO_2$. При триболюминесценции тушится не только свечение ионов Tb^{3+*} (твердотельная компонента триболюминесценции), но и газовая компонента (свечение молекул N_2^*). Ион NO_2^- является известным тушителем люминесценции ионов Tb^{3+} по механизму безызлучательного переноса энергии в растворах. Существование тушения при наличии контактов кристаллов тушителя с кристаллами люминофора, а также с молекулами другого люминофора в газовой фазе, по-видимому, свидетельствует о наличии миграции энергии возбуждения не только внутри отдельных кристаллов, но и между соприкасающимися поверхностями кристаллов люминофора и тушителя, а также на границе раздела газ–твердое тело.

Введение

Спектры свечения при деструкции кристаллов (триболюминесценция, ТЛ) многих веществ, в частности неорганических солей лантанидов, содержат две компоненты: твердотельную и газовую. Первая, как правило, совпадает со спектром фотолюминесценции (ФЛ) кристаллов, вторая — это линии молекулярного азота, возникающие как следствие электризации кристаллов при механическом воздействии и сопутствующих электрических разрядов. Несмотря на длительную историю исследований, детальные механизмы возникновения, возможные вариации состава этих спектральных компонент ТЛ, факторы, влияющие на их абсолютную и относительную интенсивность, все еще остаются вопросами, далекими от полного выяснения [1–5].

Так, на примере солей лантанидов лишь недавно четко показано, что при продувке инертными газами растет интенсивность обеих компонент ТЛ, более того, в составе газовой компоненты наряду с линиями N_2 появляются линии этих газов. Установлено, что O_2 , CO_2 , SO_2 тушат ТЛ, возможно появление в спектрах ТЛ дополнительных эмиттеров, например радикала OH и атома O , как продуктов механохимических реакций разложения кристаллизационной воды и молекулярного кислорода, протекающих в процессе деструкции кристаллогидратов сульфатов церия и тербия [5,6]. Изучение выявленных и других эффектов активации и тушения ТЛ актуально в связи с использованием явления ТЛ соединений лантанидов для разработки датчиков разрушения материалов [1,2].

Помимо действия различных газов важным в этом аспекте вопросом является также выяснение влияния на ТЛ добавок к основному триболюминесцентному мате-

риалу различных кристаллических веществ, обладающих потенциальным тушащим или активирующим действием.

С целью решения данной задачи настоящая работа посвящена исследованию действия добавок кристаллов $NaNO_2$ на твердотельную и газовую компоненты ТЛ и ФЛ кристаллов сульфата тербия. Нитрит натрия был выбран для исследований в связи с его известной способностью тушить ФЛ ионов трехвалентных лантанидов в растворе [7].

Экспериментальная часть

Исследовалась ТЛ и ФЛ соли $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ марки „хч“. Навеску кристаллов в 200 мг помещали в стальную цилиндрическую кювету диаметром 25 мм с кварцевым окошком на дне. Для возбуждения ТЛ использовали 4-лепестковую мешалку из фторопласта, вращаемую при 1000 min^{-1} . Свечение регистрировали при растирании кристаллов мешалкой по дну кюветы в атмосфере воздуха, при добавлении кристаллов $NaNO_2$, а также $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ как добавки, потенциально нейтральной в отношении возможных эффектов тушения или активации свечения. Во всех экспериментах исследовали кристаллы одинаковых размеров, просеянных через сита 150–250 μm . Оценки интенсивности газовой и твердотельной компонент ТЛ проводились с помощью различных светофильтров в специальной установке, детектором света в которой являлся ФЭУ-39. При изучении ФЛ кристаллы помещались в стандартную кварцевую кювету $1 \times 1 \text{ cm}$. Регистрация ФЛ проводилась в геометрии „на отражение“. Спектры ФЛ регистрировали при помощи спектрофлуориметра Aminco-Bowman J4-8202 с фотоэлектронным умножителем Hamamatsu R3896 в качестве детектора.

Обсуждение результатов

Как оказалось, добавление тушителя ФЛ возбужденных ионов Tb^{3+} в водном растворе — $NaNO_2$ к кристаллам сульфата тербия приводит к выраженному эффекту тушения и при ТЛ. Тушение становится существенным при добавлении кристаллов нитрита натрия в массовом соотношении 10:3. При этом тушится не только твердотельная (основные максимумы 488, 546, 590 nm [5]), но и газовая, иначе азотная (максимумы 298, 316, 337, 357, 375, 380, 394, 400, 405, 428 и 434 nm [1,5]) компонента ТЛ (рис. 1). Например, на рис. 1 видно, что при добавлении 50–60 mg $NaNO_2$ к 200 mg сульфата тербия начинается падение интенсивности обеих компонент ТЛ. Практически полное подавление ТЛ происходит при добавлении 125 mg $NaNO_2$. Добавление таких же количеств Na_2SO_4 не влияет на ТЛ $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. При этом, как видно из таблицы, собственная ТЛ добавок не может оказать какого-либо существенного влияния на ТЛ смеси кристаллов.

Из полученных результатов следует, что тушение ТЛ кристаллогидратов сульфата тербия нитритом натрия, очевидно, связано именно с действием NO_2^- .

Известно, что тушение ФЛ возбужденных ионов Tb^{3+} нитритом натрия в растворах обусловлено механизмом безызлучательного переноса энергии с состояния 5D_4 иона Tb^{3+} на триплетный уровень 3B_1 иона NO_2^- , что энергетически возможно [7,8] (рис. 2). Данное тушение весьма эффективно и осуществляется с высокой бимолекулярной константой скорости для взаимодействия ионов люминофора и тушителя $3.5 \cdot 10^8 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$, величина которой приближается к значению константы скорости, определяемому диффузионным пределом [9]. Тушение твердотельной компоненты ТЛ, т.е. люминесценции ионов тербия, может свидетельствовать о наличии аналогичного механизма тушения и в кристаллах. Это предположение поддерживается фактом наличия тушения нитритом натрия твердотельной ФЛ кристаллов сульфата тербия (рис. 3). Следует отметить, наблюдается также эффект тушения ФЛ добавками потенциально нейтральных (в отношении тушения) кристаллов сульфата натрия, практически отсутствующий в случае ТЛ. Очевидно, здесь имеет место своеобразное „разбавление“ — уменьшение количества кристаллов сульфата тербия, попадающих в зону действия постоянного по интенсивности пучка возбуждающего света небольшой площади ($\sim 0.1 \text{ cm}^2$) вследствие вытеснения их кристаллами добавки. Нитрит натрия, как видно на

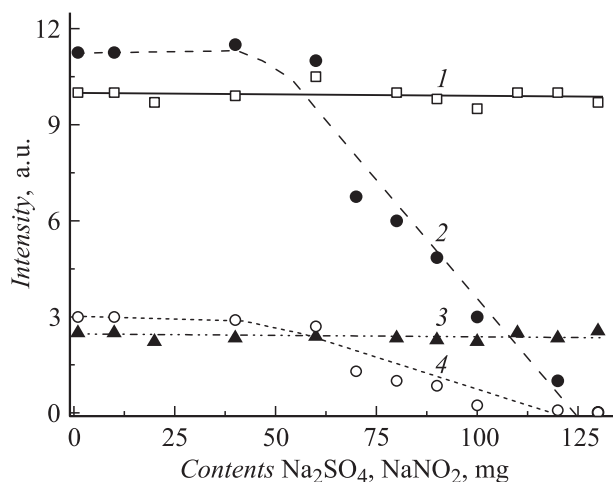


Рис. 1. Зависимость интенсивностей азотной (1, 2) и твердотельной (3, 4) компонент ТЛ $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (200 mg) при добавлении сульфата натрия — 1, 3 и нитрита натрия — 2, 4. Использованы светофильтр УФС-2 (260–400 nm) — 1, 2 и интерференционный фильтр ($\lambda = 546 \text{ nm}$) — 3, 4.

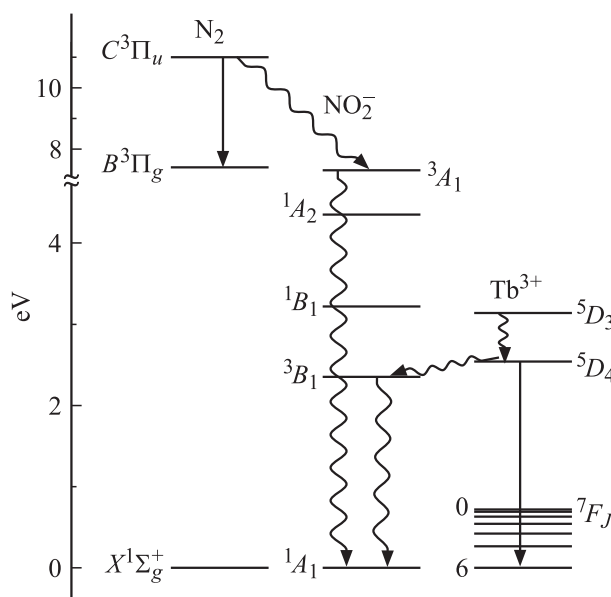


Рис. 2. Схема уровней энергии и возможных путей дезактивации электронно-возбужденных иона Tb^{3+} и молекулы N_2 в присутствии тушителя — NO_2^- .

рис. 3, оказывает заметно больший тушащий эффект, чем сульфат натрия. Разница в тушащем действии нитрита натрия и сульфата натрия на интенсивность ФЛ сульфата тербия, по-видимому, обусловлена как раз наличием „истинного“ тушения, связанного с процессом безызлучательного переноса энергии и дезактивации в результате взаимодействия ионов люминофора и тушителя (рис. 3, вставка).

В случае же ТЛ добавление нейтральной компоненты смеси в использованных количествах, по-видимому, оказывает незначительное влияние на эффективность возбуждения примерно одного и того же количества

Интегральная интенсивность триболюминесценции I , а.е.

Кристаллы	$Tb_2(SO_4)_3$	Na_2SO_4	$NaNO_2$
$I_{\text{gas-phase}}^*$	$3.4 \cdot 10^3$	60	0
$I_{\text{solid-state}}^{**}$	$0.3 \cdot 10^3$	0	0

Примечание. * При наблюдении через светофильтр УФС-2, ** при наблюдении через интерференционный светофильтр 546 nm.

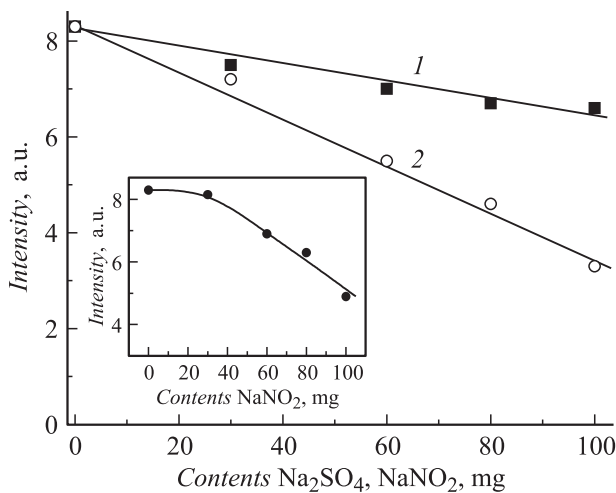


Рис. 3. Зависимость интенсивности ФЛ $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ($\lambda_{lum} = 546$ nm) при добавлении сульфата натрия (1) и нитрита натрия (2) к 100 mg сульфата тербия, $\lambda_{exc} = 365$ nm. На вставке: тушение ФЛ сульфата тербия нитритом натрия (за вычетом эффекта „разбавления“, учтенного по данным действия сульфата натрия на ФЛ).

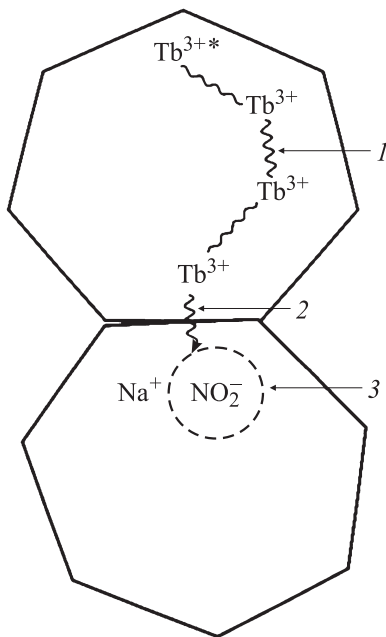
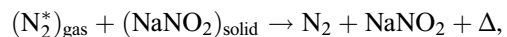


Рис. 4. Схема механизма передачи возбуждения между кристаллами сульфата тербия и нитрита натрия: 1 — миграция энергии между центрами люминесценции кристалла — ионами Tb^{3+} , 2 — передача энергии (тушение), 3 — тушитель NO_2^- .

способных к ТЛ кристаллов, попадающих в зону действия мешалки достаточно большой площади (~ 3 cm²) независимо от наличия в ней кристаллов, неспособных к эффективной ТЛ (рис. 1). В данном случае „разбавление“ не играет значительной роли и весь эффект тушения ТЛ нитритом натрия может быть отнесен к „истинному“ тушению.

Из сравнения рис. 1 и 3, таким образом, следует, что тушение нитритом натрия при ТЛ более эффективно, чем при ФЛ. Объяснить этот факт пока не возможно, так как количественные оценки констант скоростей для реакций тушения ТЛ и ФЛ из полученных данных не могут быть даны. Однако из них можно сделать вывод о том, что в смеси кристаллов, как и в растворе, существует безызлучательный перенос энергии от возбужденных ионов Tb^{3+*} к ионам NO_2^- . Поскольку ионы люминофора и тушителя расположены в объеме разных кристаллов, полученные результаты свидетельствуют о наличии миграции энергии возбуждения (экситона) от центра его возникновения не только внутри отдельных кристаллов, но и между различными соприкасающимися поверхностями кристаллов (рис. 4). Аналогичные процессы передачи энергии между наноразмерными в отличие от нашего случая кристаллами кремния, иодида свинца и кадмия описаны в литературе [10,11].

Кроме того, наличие тушения $NaNO_2$ не только твердотельной, но и азотной компоненты ТЛ, по-видимому, свидетельствует и о существовании процесса передачи энергии с последующей безызлучательной дезактивацией возбуждения, протекающего на межфазной границе раздела твердое тело–газ:



где Δ — переданная кристаллу тушителя тепловая энергия, в которую переходит в конечном итоге энергия электронного возбуждения.

Поскольку полученные результаты свидетельствуют о решающей роли в данном тушении именно NO_2^- , можно предположить наличие в его основе механизма безызлучательной дезактивации посредством процесса триплет-триплетного переноса энергии. В самом деле, наблюдаемое при ТЛ свечение молекулярного азота обусловлено переходами между триплетными уровнями (вторая положительная система при $C^3\Pi_u - V^3\Pi_g$ [1,5,12]). Верхний уровень этой системы расположен около 11 eV [12], и с него возможна передача энергии не только на уровень 3V_1 иона NO_2^- , но и на более высоколежащие триплетные уровни (рис. 2).

Следует отметить, что тушение газовой (азотной) компоненты ТЛ не связано с тривиальным поглощением излучения молекулярного азота кристаллами нитрита натрия, так как коротковолновый край полосы поглощения иона NO_2^- расположен в области менее 300 nm (около 260 nm по спектру поглощения в водном растворе), а линии N_2^* — в более длинноволновой области.

Таким образом, тушащее действие нитрита натрия имеет место не только в жидкости, но и при наличии контактов между люминофором и тушителем при наличии контактов типа твердое тело–твердое тело и газ–твердое тело. Тушение, по-видимому, связано с безызлучательной реакцией переноса энергии от центров возбуждения ТЛ и ФЛ на триплетное состояние тушителя через границы раздела между контактирующими кристаллами люминофора (Tb^{3+*}), а также молекулами

N_2^* в газовой фазе и кристаллами, содержащими ионы тушителя NO_2^- .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-02-97000)

Список литературы

- [1] Sage I., Bourhill G. // J. Mater. Chem. 2001. Vol. 11. P. 231–245.
- [2] Sweeting L.M. // Chem. Mater. 2001. Vol. 13. N 2. P. 854–870.
- [3] Булгаков Р.Г., Кулешов С.П., Зузлов А.Н., Вафин Р.Р. // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 12. С. 2602–2604.
- [4] Шарипов Г.Л., Абдрахманов А.М., Тухбатуллин А.А. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. № 10. С. 25–33.
- [5] Шарипов Г.Л., Тухбатуллин А.А., Абдрахманов А.М. // Физикохимия поверхностей и защита металлов. 2011. Т. 47. № 1. С. 16–22.
- [6] Sharipov G.L., Tukhbatullin A.A., Abdrakhmanov A.M. // J. Lumin. 2012. Vol. 132. P. 175–177.
- [7] Tanaka F., Ishibashi T., Okamoto M. // J. Photochem. Photobiol. A. Chem. 1993. N 1. P. 15–19.
- [8] Шарипов Г.Л., Абдрахманов А.М., Тухбатуллин А.А., Гареев Б.М., Загретдинова Л.Р. // Сб. статей. Изд-во МарГТУ, 2009. Вып. 16. Ч. 3. С. 252–257.
- [9] Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986. 496 с.
- [10] Гусев Б.О., Прокофьев А.А., Маслова О.А., Теруков Е.И., Яссиевич И.Н. // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 93. С. 162–165.
- [11] Болеста И.М., Вистовский В.В., Глосковская Н.В., Панасюк М.Р., Ярицкая Л.И. // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 4. С. 745–749.
- [12] Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия: Молекулярная спектроскопия. Изд. 4-е. М.: КомКнига, 2007. 528 с.