

03;07;08

## Сонотриболюминесценция суспензий кристаллов соединений трехвалентного тербия

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

Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа

E-mail: glus@anrb.ru

Поступило в Редакцию 10 ноября 2008 г.

Впервые зарегистрировано свечение кристаллогидратов  $TbCl_3 \cdot 6H_2O$  и  $Tb(acac)_3 \cdot H_2O$  при многопузырьковом сонолизе (20 kHz, 25 W) суспензий этих кристаллов в перфтордекалине и ундекане. В спектре свечения идентифицированы линии испускания ионов  $Tb^{3+}$ . Линии молекулярного азота в суспензиях, насыщенных  $N_2$ , не наблюдаются. На основе сопоставления свечения при сонолизе суспензий с фотолюминесценцией кристаллов тербия и их триболюминесценцией при обычном механическом воздействии сделан вывод о природе свечения, как сонотриболюминесценции, механизм которой отличен от механизма недавно открытой сонотриболюминесценции резорцина, с преимущественным возбуждением  $N_2$ . Заключено, что органические кристаллы, подобные резорцину, и соединения тербия относятся к разным типам триболюминесцентных материалов с неодинаковой способностью к активации триболюминесценции при сонолизе суспензий.

PACS: 78.60.Mq

Триболюминесценция (ТЛ) при акустической кавитации в суспензиях кристаллов, сокращенно сонотриболюминесценция (СТЛ), обнаружена недавно [1,2]. В этих работах описана СТЛ органических суспензий; резорцина и сахарозы в додекане и гексадекане. По заключению авторов, СТЛ сопровождается деструкцией микрочастиц кристаллов в результате их столкновений при движении с высокими скоростями (до сотен m/s), вызванном воздействием кавитационных ударных волн.

Известно, что существуют две основные компоненты ТЛ: твердотельная со спектром, совпадающим или близким к спектру фотолюминесценции (ФЛ), подвергаемым деструкции кристаллов; и линии молекулярного азота, возникающие при газовом разряде [3]. Для нали-

чия азотной компоненты не обязательна атмосфера воздуха или азота, иногда ее появление обеспечивается в атмосфере других газов или в жидкостях за счет адсорбированных кристаллами из воздуха молекул  $N_2$  [4]. Соотношение между этими компонентами зависит от различных условий; четких закономерностей, определяющих их вклад в ТЛ, пока не выявлено. Описанная СТЛ резорцина характеризуется преобладанием азотной компоненты. Авторы [1,2] связали этот факт с высокими скоростями сталкивающихся частиц. Обычная ТЛ инициируется механическими приспособлениями, создающими скорости деформирующих воздействий порядка десятков м/с. При этом эффективность испускания линий азота невысока. Например, в случае ТЛ того же резорцина они едва просматриваются на фоне широкой полосы твердотельной люминесценции кристаллов, высвечиваемой с интенсивностью, намного превышающей интенсивность азотной компоненты [2].

Поскольку СТЛ была обнаружена лишь для органических кристаллов, представляет интерес рассмотреть возможности этого способа генерации свечения вещества и изучения с его помощью процессов преобразования механической энергии в световую также на примерах других известных триболоминесцентных материалов: неорганических кристаллов и кристаллов металлокомплексных соединений. С этой целью в данной работе проведены поиск и изучение особенностей СТЛ суспензий кристаллогидратов тербия  $TbCl_3 \cdot 6H_2O$  и  $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ , а также комплекса трехвалентного тербия с ацетилацетонатом  $Tb(acac)_3 \cdot H_2O$ .

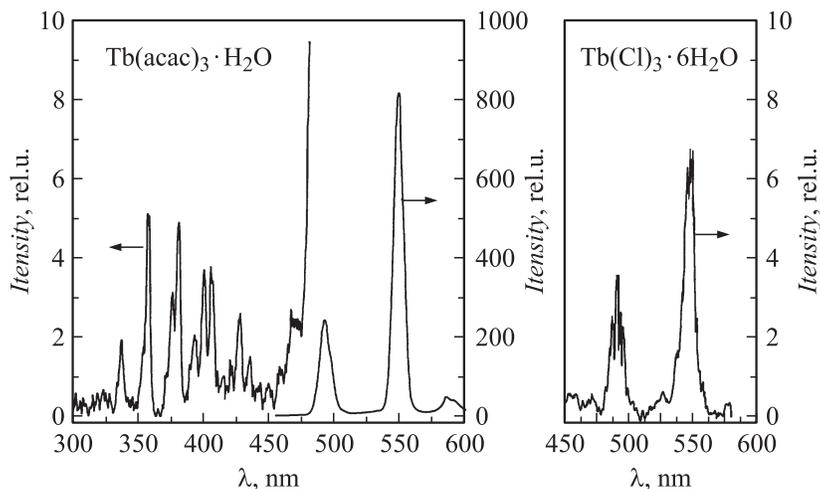
Для изучения СТЛ использовали описанное ранее [5] оборудование. Сонолиз 5 ml суспензий, содержащих 5–10% w/w кристаллов, проводили в термостатируемом цилиндрическом стальном реакторе с кварцевым дном, объемом 20 ml, под действием ультразвука от титанового волновода генератора фирмы ACE GLASS, работающего на частоте 20 kHz, при мощности облучения до 25 W. Расстояние от конца волновода диаметром 6 mm до дна реактора составляло 1–5 mm. Температуру суспензии поддерживали на уровне 20°C. Для возбуждения ТЛ на дно того же реактора помещали навеску кристаллов, равную добавляемой в суспензии, и растирали ее при  $1000 \text{ min}^{-1}$  цилиндрическим стержнем из тефлона диаметром 15 mm. Размеры частиц порошков кристаллов, просеянных через сита 150–250  $\mu\text{m}$  или быстро образующихся в экспериментах по ТЛ и СТЛ из более крупных частиц, были практически одинаковы. Спектры ТЛ, СТЛ и твердотельной ФЛ с разным спектральным разрешением  $\Delta\lambda$  реги-

стрировали при помощи спектрофлуориметра Aminco-Bowman J4-8202 ( $\Delta\lambda = 11 \text{ nm}$ , детектор — фотоумножитель (ФЭУ) Hamamatsu 1P28) и спектрофлуориметра на базе монохроматора МДР-23 ( $\Delta\lambda = 1-8 \text{ nm}$ , ФЭУ-100). При недостаточной для использования монохроматоров интенсивности свечения оценку спектрального состава ТЛ проводили с помощью светофильтров, помещая реактор в установку для регистрации интегральной интенсивности слабых световых потоков (детектор — ФЭУ-39). В работе использованы хлорид и нитрат тербия марки „хч“, комплекс  $\text{Tb}(\text{асас})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , синтезированный и предоставленный авторами [4], и резорцин „ч“, дополнительно очищенный перекристаллизацией из бензола. Ундекан очищали по методике [6], перфтордекалин Кирово-Чепецкого химкомбината использовали без дальнейшей очистки.

До начала экспериментов по регистрации СТЛ соединений тербия была проведена апробация оборудования путем регистрации СТЛ резорцина. Свечение с хорошо разрешенными линиями азота, намного превышающими по интенсивности твердотельную люминесценцию резорцина и сонолюминесценцию растворителей, как это описано в [2], возникало в суспензиях, насыщенных азотом, при мощности сонооблучения 25 W. Спектр ТЛ резорцина, представляющий собой практически твердотельную компоненту с наложенными на нее малоинтенсивными линиями азота, полученный в условиях наших экспериментов, был также найден аналогичным спектру, приведенному в [2]. Заметной разницы между суспензиями резорцина в ундекане, который был выбран как аналог додекана — растворителя, использованного в [2], и в перфтордекалине, растворителе с высокой степенью насыщения барботируемыми газами [7], замечено не было. Большинство экспериментов по СТЛ соединений тербия проведено для суспензий в перфтордекалине.

Как оказалось, СТЛ возникает при сонолизе суспензий кристаллов  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Tb}(\text{асас})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в ундекане и перфтордекалине. Однако, во-первых, интенсивность СТЛ соединений тербия невелика, она наблюдалась на пределе чувствительности нашей аппаратуры на фоне широкой (250–700 nm) полосы сонолюминесценции растворителей и была примерно в  $10^3$  раз ниже интенсивности СТЛ резорцина.<sup>1</sup> Во-вторых, закономерности изменения интенсивности и спектрального состава свечения, наблюдаемые при переходе от обычной ТЛ к СТЛ

<sup>1</sup> Сравнение интенсивностей ТЛ- и СТЛ-свечений в виде нерегулярных всплесков с плохой воспроизводимостью при переходе от одних образцов к другим не может быть дано с высокой точностью.

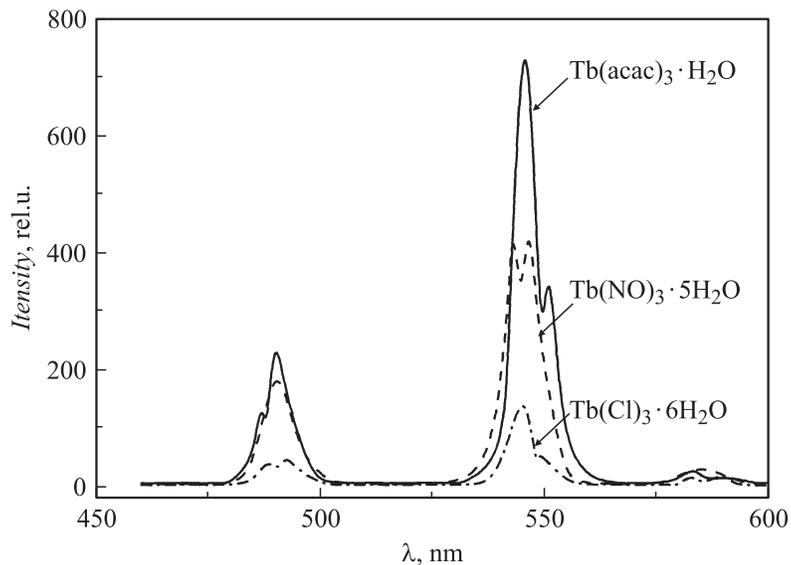


**Рис. 1.** Спектры ТЛ. МДР-23,  $\Delta\lambda$ : 3 nm для  $\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и 8 nm для  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

кристаллов тербия, отличаются от аналогичных закономерностей, выявленных в случае резорцина. Так, кристаллы ацетилацетоната тербия, в соответствии с сообщением [4], обладают очень яркой ТЛ, содержащей как азотную, так и твердотельную компоненту собственного свечения кристаллов, т.е. излучения иона  $\text{Tb}^{3+}$  (ионную ТЛ по обозначению авторов [4]). Спектр данной ТЛ приведен на рис. 1. Видно, что ионная компонента примерно в 100 раз интенсивней азотной компоненты. Тем не менее даже последняя, при одинаковых условиях, на порядок ярче ТЛ резорцина. В спектре ТЛ ацетилацетоната тербия уверенно регистрируются линии  $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u - \text{V}^3\Pi_g)$  и  $\text{N}_2^+(\text{B}^2\Sigma_u^+ - \text{X}^2\Sigma_g^+)$ , кроме линии 316 nm, регистрируемой при ТЛ резорцина и сахарозы [1–3], но в нашем случае поглощаемой органическим лигандом-ацетилацетонатом.

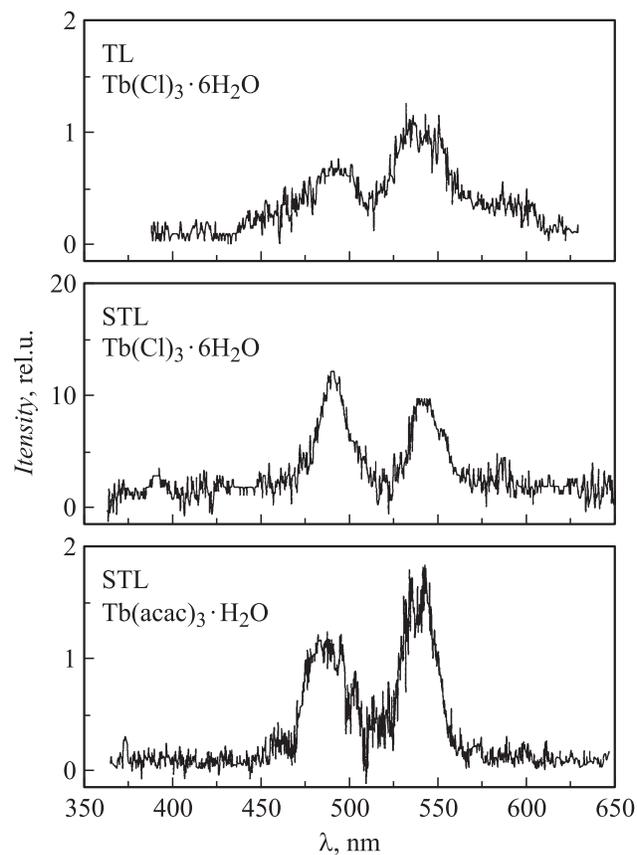
Спектр ионной ТЛ, содержащий все линии переходов иона  $\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_4^j F_j$  ( $j = 1-6$ , на рис. 1 приведены основные линии с  $j = 4-6$ ), практически совпадает со спектром твердотельной ФЛ кристаллов  $\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , приведенным на рис. 2.

В спектре же СТЛ (рис. 3), интенсивность которой по сравнению с интенсивностью ТЛ  $\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  меньше, в условиях описанных



**Рис. 2.** Спектры твердотельной ФЛ, зарегистрированной в геометрии „на отражение“. МДР-23,  $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$ ,  $\Delta\lambda = 1 \text{ nm}$ .

экспериментов, в  $10^3$  раз, регистрируются только линии 490, 545 nm, остальные линии тербия, как и линии  $N_2$ , не наблюдаются из-за их низкой интенсивности. Отношение интенсивностей линий  $I_{490}/I_{545}$  в этом спектре увеличено по сравнению с данным отношением в спектрах твердотельной ФЛ и ТЛ. Насыщение суспензий азотом в течение двух часов перед регистрацией СТЛ не привело к изменениям в спектре свечения. Таким образом, усиления азотной компоненты, в отличие от СТЛ резорцина, для СТЛ ацетилацетоната тербия не наблюдается. Интенсивность ТЛ  $TbCl_3 \cdot 6H_2O$  более чем в  $10^3$  раз меньше интенсивности ТЛ  $Tb(acac)_3 \cdot H_2O$ , однако интенсивности СТЛ этих кристаллов практически одинаковы. Насыщение суспензий хлорида тербия азотом также не оказывает на СТЛ заметного влияния, линии азотной компоненты не регистрируются, а ионная СТЛ остается неизменной. Как и для ацетилацетоната тербия, относительная интенсивность линии 490 nm растёт (рис. 2). В спектре СТЛ эта линия становится даже интенсивней



**Рис. 3.** Спектры ТЛ и СТЛ. Aminco-Bowman,  $\Delta\lambda = 11$  nm. Спектры СТЛ приведены за вычетом фоновой солюминесценции перфтордекалина.

линии 545 nm. Аналогичное увеличение отношения  $I_{490}/I_{545}$  в пользу линии 490 nm, по сравнению с данным отношением при ФЛ, характерно и для солюминесценции  $TbCl_3$  в водных растворах [5].

Для кристаллов  $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  ни СТЛ, ни ТЛ в экспериментах с применением монохроматоров не зарегистрированы, хотя по способности к твердотельной ФЛ эти кристаллы даже превосходят

Интегральная интенсивность  $I$  (rel.u.) ТЛ соединений тербия

Соединение	$I$ без светофильтров	$I$ через ЖС-16	$I$ через УФС-1
$Tb(acac)_3 \cdot H_2O$	$1.1 \cdot 10^6$	$8.9 \cdot 10^5$	$7.6 \cdot 10^3$
$TbCl_3 \cdot 6H_2O$	600	500	4
$Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	40	37	–

кристаллы хлорида тербия (рис. 2). Очень слабая ТЛ нитрата тербия зарегистрирована лишь в экспериментах по измерению интегральной интенсивности свечения (см. таблицу). Из нее видно, что основной компонентой ТЛ нитрата тербия является ионная (пропускаемая светофильтром ЖС-16), однако интенсивность слабой азотной компоненты (пропускаемой светофильтром УФС-1) меньше экспериментальных погрешностей. Соотношения между общей интенсивностью ТЛ и двумя ее компонентами приведены в таблице и для кристаллов хлорида и ацетилацетоната тербия.

Видно, что отношение интенсивностей ионной и азотной компонент ТЛ (чуть более ста) почти одинаково. Возможно, данное отношение остается примерно таким же и при СТЛ. Низкая общая интенсивность СТЛ данных кристаллов не позволила, вследствие этого, зарегистрировать в спектрах свечения азотную компоненту в экспериментах с применением монохроматоров. Интенсивность слабой азотной компоненты сравнима с интенсивностью солюминесценции растворителей, широкие полосы которых попадают в область пропускания обоих светофильтров (УФС-1 и ЖС-16), в связи с чем четкая идентификация этой компоненты в экспериментах по регистрации интегральной интенсивности СТЛ (на первый взгляд, имеющих более низкий порог обнаружения слабых свечений) была также невозможна.

Источником азотной компоненты практически все исследователи ТЛ считают газовый разряд, возникающий при электрическом пробое между стенками трещин в кристаллах, подвергаемых деструкции. Эти стенки могут приобретать противоположные заряды в процессе разделения свежесформированных поверхностей, достаточные для пробоя незначительного промежутка между ними [3]. Существует также точка зрения, связывающая твердотельную компоненту ТЛ с поглощением и переизлучением части атомной компоненты [3,4]. Несомненно, этот

механизм возможен, но вряд ли он обеспечивает наблюдаемую интенсивность твердотельной компоненты ТЛ во всех случаях, например, для резорцина, максимум собственной люминесценции которого (300 nm) короче всех линий  $N_2$  ( $C^3P_u - V^3P_g$ ), или для ацетилацетоната тербия, с многократным превышением твердотельной компоненты над азотной. Причиной возникновения твердотельной компоненты может быть также непосредственное возбуждение центров люминесценции в кристаллах ускоренным электрическим полем электроразрядными электронами, бомбардирующими стенки трещин [3]. Однако результаты [1,2] и наши эксперименты, подтверждающие интенсификацию разрядных явлений при СТЛ резорцина с существенным ростом азотной компоненты при практической неизменности твердотельной, свидетельствуют о наличии механизма возбуждения твердотельной компоненты ТЛ, не связанном напрямую с электрическими разрядами в газовой фазе. Не вызывает, однако, сомнения, что этот механизм так же, как и разрядный, связан с появлением разнополярных электрических зарядов на поверхностях деформируемых кристаллов, поскольку связь ТЛ с пьезоэлектрическими свойствами кристаллов установлена достаточно надежно [3]. Вследствие этого твердотельная компонента ТЛ, скорее всего, представляет собой электролюминесценцию, характерную для кристаллофосфоров. По нашему мнению, разные закономерности СТЛ резорцина и соединений тербия можно объяснить тем, что данные кристаллы принадлежат к разным типам триболоминесцентных материалов. Резорцин, сахараза и подобные им органические кристаллы деформируются с интенсивным трещинообразованием и разрядами в газовой фазе, а соединения тербия — без заметных разрядов, но с электризацией кристаллов, ведущей к возникновению твердотельной электролюминесценции. Что касается наблюдения линий азота при ТЛ ацетилацетоната тербия (и других лантанидов [4]), мало зависящего от состава газа в окружающей среде, то, по-видимому, это также результат твердотельного электролюминесцентного возбуждения. Адсорбированные молекулы  $N_2$  возбуждаются под действием электрических полей наряду с другими центрами люминесценции кристаллов (ионами  $Tb^{3+}$ ), затем десорбируются и излучают уже в газовой фазе. Электронное возбуждение, таким образом, должно облегчать их десорбцию с поверхностей кристаллов. Предложенная гипотеза объясняет полученные факты.

В результате проведенного исследования можно заключить, что соноактивационный способ возбуждения ТЛ, для которого характерны

высокие скорости сталкивающихся частиц и образование газонаполненных кавитационных полостей, очевидно, соприкасающихся в процессе сонолиза суспензий с поверхностями кристаллов, заметно усиливает свечение органических кристаллов, относящихся к „разрядным“ триболюминесцентным материалам, но оказывает меньшее воздействие на люминесценцию кристаллов с интенсивной твердотельной компонентой.

## Список литературы

- [1] *Eddingsaas N.C., Suslick K.S.* // *Nature*. 2006. V. 444. P. 163–164.
- [2] *Eddingsaas N.C., Suslick K.S.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 6718–6719.
- [3] *Sage I., Bourhill G.* // *J. Mater. Chem.* 2001. V. 11. P. 231.
- [4] *Булгаков Р.Г., Кулешов С.П., Зузлов А.Н., Вафин Р.Р.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2004. С. 2602–2604.
- [5] *Шаринов Г.Л., Гайнетдинов Р.Х., Абдрахманов А.М.* // *Письма в ЖЭТФ*. 2006. Т. 83. С. 584–587.
- [6] *Гордон А., Форд Р.* *Спутник химика*. М.: Мир, 1976. 541 с. [*Gordon A.J., Ford R.A.* *The Chemist's Companion*. New York–London–Sydney–Toronto, 1972.]
- [7] *Иваницкий Г.Р., Воробьев С.И.* // *Вестник РАН*. 1997. Т. 67. С. 998.