

На правах рукописи



Тухбатуллин Адис Анисович

**ТРИБО- И СОНОТРИБОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ТВЕРДЫХ ТЕЛ В ГАЗОВЫХ И ЖИДКИХ СРЕДАХ**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Уфа – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук (в лаборатории химии высоких энергий и катализа Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН))

Научный консультант: Доктор химических наук, профессор,
Шарипов Глюс Лябибович

Официальные оппоненты: **Мирочник Анатолий Григорьевич**, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией светотрансформирующих материалов

Тамеев Алексей Раисович, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, главный научный сотрудник лаборатории электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах

Иванов Анатолий Иванович, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный университет», профессор кафедры теоретической физики и волновых процессов

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, г. Москва**

Защита диссертации состоится «17» октября 2024 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.479.04, на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимского университета науки и технологий» по адресу: 450008, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12, email: ismagilovaas@yandex.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» и на сайте <https://uust.ru/>.

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.ф.-м.н., доцент



Исмагилова Альбина Сабирияновна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. Триболюминесценция (ТЛ, свечение во время деструкции твердотельных веществ) в последнее десятилетие вызывает интерес у широкого круга исследователей из-за возможности его применения для обнаружения повреждений конструкционных объектов, обусловленной механодеструкцией их элементов. Триболюминесцентный способ мониторинга разрушений привлек внимание благодаря возможности монтирования ТЛ композиций непосредственно в конструкции. Далее, в течение эксплуатации таких объектов, производится постоянный неразрушающий контроль путем регистрации люминесцентных сигналов с участков, подвергаемых деструкции. Люминесценция во время разрушений впервые описана в 17 веке. Несмотря на это, лишь во второй половине 20 века, с появлением различного рода регистрирующего свечения оборудования, начались детальные исследования данного явления. В этот период было обнаружено, что около половины всех кристаллофосфоров могут обладать ТЛ. В спектрах ТЛ на воздухе регистрируются по отдельности или совместно свечение молекулярного азота в ультрафиолетовой области 290-430 нм и люминесценция самого кристаллофосфора, совпадающая со спектром его фотолюминесценции (ФЛ). Однако ФЛ не для всех веществ интенсивная, а для сенсоров деструкции необходимо подбирать вещества с интенсивной люминесценцией, возникающей с места даже незначительной деформации, трещинообразования или разлома. Среди перспективных веществ для разработки сенсоров деструкций особое место занимают соединения лантанидов благодаря интенсивной люминесценции, а также легко регистрируемого индивидуального характерного спектра испускания. До настоящего времени широко изучалась триболюминесценция комплексных органических соединений лантанидов, для которых характерны высокие выходы свечения. Вместе с тем ранее нами было показано¹, что и «простые» неорганические соли лантанидов могут обладать интенсивной ТЛ, имеющей к тому же многоэмиттерную природу. Поэтому их использование, для выявления деталей механизма возникновения ТЛ, например, в атмосфере различных газов, является наиболее приемлемым.

На данный момент, в дополнение к этим областям, добавилась новая разновидность триболюминесценции, возникающая во время сонолиза суспензий кристаллов в жидкостях – сонотриболюминесценция (СТЛ). При ультразвуковом (УЗ) воздействии, в процессе схлопывания пузырьков в жидкости генерируются ударные волны. Под их действием твердотельные частицы разгоняются до больших скоростей с последующими их столкновениями в системе. Интенсивное столкновение частиц приводит к трещинообразованию, раскалыванию с образованием более мелких частиц с сопутствующей электризацией и электрическими разрядами между разноименно заряженными стенками трещин и другими взаимодействующими поверхностями.

¹ Sharipov G. L., Tukhbatullin A. A. Triboluminescence of inorganic lanthanide salts // Triboluminescences: theory, synthesis, and application. Springer, – 2016. – P. 273-303.

Спектрально-люминесцентные свойства СТЛ отличаются от свойств как сонолюминесценции (СЛ) жидкости, составляющей основу суспензии, так и триболюминесценции твердых частиц. В спектральном составе газовой компоненты ТЛ и СТЛ могут присутствовать и линии других (кроме азота) газов, при насыщении ими окружающей атмосферы, а также светоизлучающие продукты механохимических реакций разложения газов и жидкостей, имеющих место при механовоздействии в гетерогенных системах. Богатство спектров СТЛ и высокая чувствительность обнаружения незначительных концентраций продуктов механохимических реакций открывает широкие перспективы аналитического применения этой разновидности люминесценции. Однако данное направление исследований остается недостаточно изученным. Выявление механизма преобразования механической энергии в световую во время механодеструкции позволит продвинуться в понимании физико-химических процессов в ходе механического и ультразвукового воздействия в многофазной среде. Поэтому, настоящая работа посвящена развитию данного актуального в последнее время научного направления на стыке химической физики и физической химии, ориентированного на исследования в области динамики механоактивируемых электронно-возбужденных состояний в гетерогенных системах (жидкость-газ, твердое тело-газ, жидкость-твердое тело-газ). Полученные научные результаты позволят получить сведения о фундаментальных механизмах превращения механической энергии в световую и на их основе разработать новые методы физико-химического анализа и способы получения новых материалов.

В связи с этим **целью работы** является установление закономерностей и механизмов физико-химических процессов, ведущих к возникновению трибо- и сонотриболюминесценции, закономерностей спектрального распределения свечения и состава эмиттеров во время механического воздействия (трибо- и ультразвукового) на кристаллы и суспензии солей лантанидов(III), металлоорганических соединений, полициклических ароматических углеводородов в атмосфере одноатомных и многоатомных газов.

Для достижения этой цели решались следующие **задачи**:

- Поиск кристаллов на основе переходных (d и f – элементов) металлов, обладающих интенсивной триболюминесценцией и сравнительное исследование этих соединений при других способах их возбуждения (фото- и радиолуминесценции (РЛ)). Исследование влияния тушащего действия твердотельных добавок (нитрита и нитрата натрия, фуллеренов C_{60}/C_{70}) на газовую и твердотельную компоненту спектра ТЛ солей лантанидов.
- Анализ и подбор твердотельных веществ для исследования ТЛ в атмосфере различных газов и СТЛ суспензий путем изучения соотношения интенсивностей газовой и твердотельной компонент триболюминесценции органических/неорганических соединений (металлоценов, комплексов лантанидов/рутения, полициклических ароматических углеводородов, солей металлов и иона уранила).

- Изучение триболоминесценции кристаллов на основе сравнения интенсивности на воздухе и в атмосфере одноатомных (He, Ne, Kr, Xe) и многоатомных (углеводородных и серосодержащих и т.д.) газов. Выявление закономерностей и механизмов возникновения свечения при механической активации в атмосфере этих газов.
- Регистрация спектров газовой компоненты триболоминесценции подобранных органических/неорганических соединений в атмосфере углеводородных (природный газ, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀) газов. Идентификация новых эмиттеров и продуктов механохимического разложения в атмосфере углеводородных газов во время ТЛ. Проведение расчетов и оценка некоторых характеристик излучающей среды при триболоминесценции солей лантанидов в атмосфере углеводородных газов.
- Исследование триболоминесценции кристаллов, отобранных по высокой (оптимальной) чувствительности в атмосфере многокомпонентной газовой смеси и разработка методики анализа и регистрации газовых смесей с идентификацией индивидуальных газов.
- Анализ спектров и интенсивности сонотриболоминесценции в суспензиях, содержащих кристаллы (обладающих интенсивной ТЛ), в некоторых углеводородных жидкостях с идентификацией эмиттеров свечения и выяснением возможных реакций их возникновения.
- Выявление механизма возбуждения молекул ароматических углеводородов при сонотриболоминесценции суспензий соединений лантанидов в этих растворителях методом сравнения сонотриболоминесценции, радиоломинесценции и фотоломинесценции суспензий с сцинтилляционной добавкой.
- Спектральная идентификация эмиттеров сонотриболоминесценции суспензий в воде. Измерения и проведение сравнительной оценки энергетических выходов свечения при разных видах его возбуждения.

Научная новизна. Впервые обнаружена высокоинтенсивная триболоминесценция ряда неорганических кристаллов, металлокомплексных и полиароматических соединений в условиях механического воздействия. Получены новые сведения об условиях возбуждения триболоминесценции данных соединений в атмосфере одноатомных и многоатомных газов (благородные, углеводородные, кислород и серосодержащие газы). Обнаружена люминесценция атомов Ar, He, Ne, Kr, Xe при ТЛ солей лантанидов в атмосфере благородных газов, и эффект усиления триболоминесценции добавками этих газов. Зарегистрированы новые светоизлучающие продукты механохимического разложения кристаллогидратов солей лантанидов (радикалы OH/OD), кислорода (атом O) и углеводородных газов (CH и C₂). Обнаружены реакции тушения газовой и твердотельной компоненты триболоминесценции органических/неорганических соединений газообразными (кислород, углеводородные и серосодержащие газы) и кристаллическими (нитрит и нитрат натрия, фуллерены C₆₀/C₇₀) добавками, предложены гипотезы по механизмам

тушения. Выявлен изотопный эффект во время фото-, радио-, триболюминесценции при замене $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ в кристаллогидратах сульфатов лантанидов.

Проведено систематическое исследование сонотриболюминесценции суспензий в широком круге жидкостей, получены новые данные об условиях возбуждения, а также ранее неизвестных эмиттерах и закономерностях СТЛ в исследуемых суспензиях. Установлено, что действие УЗ на суспензии, усиливающее ТЛ органических кристаллов за счет увеличения интенсивности азотной компоненты, мало влияет на ТЛ солей лантанидов (с преобладающей твердотельной компонентой ТЛ). Путем сравнительного изучения свечения органических/неорганических соединений и суспензий при разных способах ее возбуждения (термо-, соно-, фото- и радиовозбуждение) выявлены закономерности образования и дезактивации электронно-возбужденных состояний при механической и ультразвуковой активации люминесценции. Выявлены возможные процессы безызлучательного переноса энергии на границе фаз: твердое тело-газ, твердое тело-жидкость, твердое тело-жидкость-газ. Результаты, достигнутые при выполнении данной работы, открывают возможности для дальнейшего исследования сонохимических и механохимических процессов, имеющих место в неоднородных средах, и могут быть использованы в качестве научной базы для спектрально-аналитического определения химических продуктов разложения, мониторинга механохимических реакций в гетерогенных системах.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в установлении механизма формирования газовой и твердотельной компонент спектра трибо- и сонотриболюминесценции органических/неорганических соединений и суспензий, разработке способов проведения ТЛ в атмосфере различных одноатомных и многоатомных газов, а также в выявлении некоторых характеристик газоразрядной плазмы на основе компьютерного моделирования экспериментальных спектров газовой компоненты ТЛ в атмосфере углеводородных газов. Практическая значимость заключается в разработке установок для регистрации ТЛ кристаллов в атмосфере одноатомных/многоатомных газов и их смесей с возможностью качественного и количественного определения состава газовой атмосферы, а также подборе твердотельных веществ с интенсивной ТЛ для сенсоров деструкции или датчиков удара, применяемых для выявления разрушений конструкционных объектов. Сконструирована установка для УЗ обработки жидкостей и суспензий кристаллов с возможностью регистрации свечения.

Методология и методы исследования. При выполнении данной работы были освоены ранее неизвестные методы возбуждения и регистрации люминесценции во время механовоздействия на органические/неорганические соединения и суспензии. Разработаны оригинальные установки для изучения ТЛ кристаллов и СТЛ суспензий. Для получения и регистрации спектров свечения при механовоздействии использовали сконструированное специальное оборудование на базе высокочувствительных спектрофлуориметров с блоками регистрации УФ, видимой и ИК люминесценции. Наряду с изучением люминесценции, проводился анализ

кристаллов и жидкостей с использованием традиционных методов (ЯМР ^1H и ^{13}C -спектроскопии, масс- и хроматомасс-спектроскопии, УФ, видимой, ИК спектроскопии, элементного анализа, РСА). Сонотриболюминесценцию суспензий и сонолюминесценцию растворов исследовали с использованием известных методов и приборов для УЗ обработки жидкостных систем с регистрацией свечения на спектрофлуориметрах. Анализ частиц суспензий до и после УЗ обработки был проведен с помощью известных методов оптической и электронной микроскопии. Предлагаемое комплексное исследование возможных эффектов тушения, передачи энергии, химических превращений при механической активации люминесценции с выявлением новых сведений о детальном механизме ТЛ и СТЛ ранее не проводилось, и является оригинальной методикой данной работы.

Положения, выносимые на защиту:

- Обнаружены соединения лантанидов с интенсивной триболюминесценцией, высокой чувствительностью к наличию газов в окружающей кристаллы атмосфере, пригодные для использования в качестве твердотельной основы суспензий для сонотриболюминесценции.
- Спектры газовой компоненты триболюминесценции подобранных соединений лантанидов в атмосфере одноатомных (He, Ne, Ar, Kr, Xe) и многоатомных (природный газ, CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10}) газов
- Идентификация новых эмиттеров триболюминесценции соединений лантанидов, возникающих в атмосфере благородных и углеводородных газов.
- Регистрация спектров триболюминесценции полициклических ароматических углеводородов, металлоорганических комплексов Zr и Ru в атмосфере одноатомных и многоатомных газов с идентификацией эмиттеров и выявлением тушающего/активирующего действия на свечения газообразных добавок.
- Установление механизма возбуждения молекул ароматических углеводородов при сонотриболюминесценции суспензий соединений лантанидов в этих растворителях на основе сравнительного исследования сонотриболюминесценции, радиолуминесценции и фотолуминесценции суспензий с сцинтилляционной добавкой.
- Идентификация эмиттеров сонотриболюминесценции суспензий кристаллов $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Tb}(\text{acac})_3$ и ZnS в бензине и воде с установлением механизма возникновения данного свечения.

Степень достоверности результатов и апробация работы. Достоверность результатов обеспечивается большим объемом экспериментальных данных полученных с помощью современных высокочувствительных спектрофотометров и спектрофлуориметров, других приборов-анализаторов спектров (ЯМР, масс-, хроматомасс, РСА и т.д). Полученные спектры ТЛ кристаллов и СТЛ суспензий в атмосфере благородных и углеводородных газов коррелируют со спектрами, полученными в газовом разряде. Выявление механизмов активации и тушения газовой и твердотельной компоненты спектра ТЛ и СТЛ проводилось с

использованием результатов исследований люминесценции кристаллов и суспензий при других способах ее возбуждения (термо-, фото-, радиолюминесценции).

Результаты работы были представлены на следующих Международных и Всероссийских конференциях и симпозиумах: III и V Всероссийской молодежной научной конференции «Мавлютовские чтения» (Уфа, 2009, 2011); Втором Всероссийском семинаре «Физикохимия поверхностей и наноразмерных систем» (Москва, 2010); Всероссийской научной молодежной школе-конференции «Химия под знаком Сигма» (Омск, 2010); XVII, XXI, XXIII, XXV и XXVI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» Яльчик (Уфа, Казань, Москва, Йошкар-Ола, 2010, 2014, 2016, 2017, 2018, 2020); Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы химии. Теория и практика» (Уфа, 2010); XXI Российской молодежной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2011); IV международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» DFMN-2011 (Москва, 2011); XXIV, XXVI – XXXIII Симпозиумах «Современная химическая физика» (Туапсе, 2012, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020); II Всероссийской молодежной конференции "Успехи химической физики" (Черноголовка, 2013); XV и XVI International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions (Казань, 2013, Санкт-Петербург, 2015); 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (Wroclaw, Poland, 2014); VIII Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (Черноголовка, 2014); 5th International Conference on Luminescence and its Applications (Bangalore, India, 2015); I, III, IV и V Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2015, 2017, 2018, 2020); XX Mendeleev Congress on general and applied chemistry (Екатеринбург, 2016); Всероссийской конференции «Электронные, спиновые и квантовые процессы в молекулярных и кристаллических системах» (Уфа, 2019); Всероссийской конференции «VII Российский день редких земель» (Казань, 2022).

Личный вклад автора. Автором совместно с научным консультантом определена тема диссертационной работы, поставлены цели и задачи исследования. Лично автором проведен анализ литературных данных, выполнены экспериментальные исследования с описанием их результатов, обсуждением и публикацией полученных результатов.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 70 научных работ, из них 1 глава в книге, 27 статей в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в международных базах данных Web of Science/Scopus (16 статей относится к Q1–Q2 WoS/Scopus), тезисы 35 докладов международных и российских конференций и получено 3 патента РФ.

Структура и объем работы. Материал диссертации изложен на 320 страницах машинописного текста и содержит 3 схемы, 7 таблиц и 82 рисунка. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, приложения и списка литературы из 674 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** представлена актуальность выбранной темы, поставлена цель и сформулированы основные задачи работы, выделены научная новизна и значимость полученных результатов. В литературном обзоре (глава 1) описаны работы, посвященные триболоминесценции органических, металлорганических и неорганических кристаллов. Приведен подробный обзор основных работ по исследованию газовой компоненты спектра ТЛ твердотельных веществ, в том числе в атмосфере различных газов. Рассмотрены примеры новой разновидности триболоминесценции возникающей во время УЗ воздействия на суспензии и перспективы ее дальнейшего развития. В экспериментальной части (глава 2) описаны основные материалы, использованные в работе, методики очистки растворителей и твердотельных веществ. Описаны лабораторные установки, оригинальной конструкции для исследования ТЛ и СТЛ, разработанные в ходе выполнения данной работы, а также методы и способы регистрации спектров люминесценции. Третья глава посвящена обсуждению результатов собственных исследований по ТЛ кристаллов и суспензий. Далее изложено содержание главы 3 по разделам 1-6.

1. Люминесценция неорганических солей f – элементов при механическом воздействии.

Среди неорганических солей лантанидов ранее в литературе была описана только ТЛ сульфата церия². Интенсивность его свечения во время механического воздействия была самой высокой среди исследованных неорганических соединений. Тем не менее, в последующем соли лантанидов практически не изучались. В связи с этим нами детально изучены спектрально-люминесцентные свойства различных неорганических кристаллов солей лантанидов во время механовоздействия на них. Интенсивное свечение наблюдалось у сульфатов лантанидов. Яркой ТЛ также обладали карбонаты, для хлоридов лантанидов ТЛ практически не наблюдалась. Во время деструкции $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ удалось зарегистрировать спектр, который содержит только свечение иона Tb^{3+} . В спектрах ТЛ карбонатов и сульфатов лантанидов регистрируются совместно, газовая (азотная) и твердотельная (свечение кристалла) компонента. Твердотельная компонента спектра ТЛ лантанидов, близка к спектру ФЛ кристаллов или полностью совпадает с ним. Среди изученных нами неорганических солей лантанидов наиболее интенсивная ТЛ характерна для ионов Ce^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , более слабая интенсивность у Pr^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} с их характерным специфическим высвечиванием в виде узких полос, кроме церия и празеодима. Также, благодаря тому, что свечение Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} и Dy^{3+} наблюдаются в видимой красной и ИК области спектра, то есть излучения азота и иона лантанида спектрально разделены, удалось зарегистрировать спектры $*N_2$ с хорошим разрешением. Например, на

² Chandra B. P., Zink J. I. Triboluminescence of inorganic sulfates // Inorganic Chemistry. – 1980. – V. – 19. – P. 3098.

рисунке 1 приведен спектр ТЛ сульфата тербия и европия, в УФ области (290-450 нм) с хорошей интенсивностью регистрируются узкие линии, соответствующие свечению молекулярного азота. В видимой области наблюдается зеленое свечение для солей тербия и красное свечение для европия, максимумы при ТЛ совпадают с максимумами ФЛ этих кристаллов.

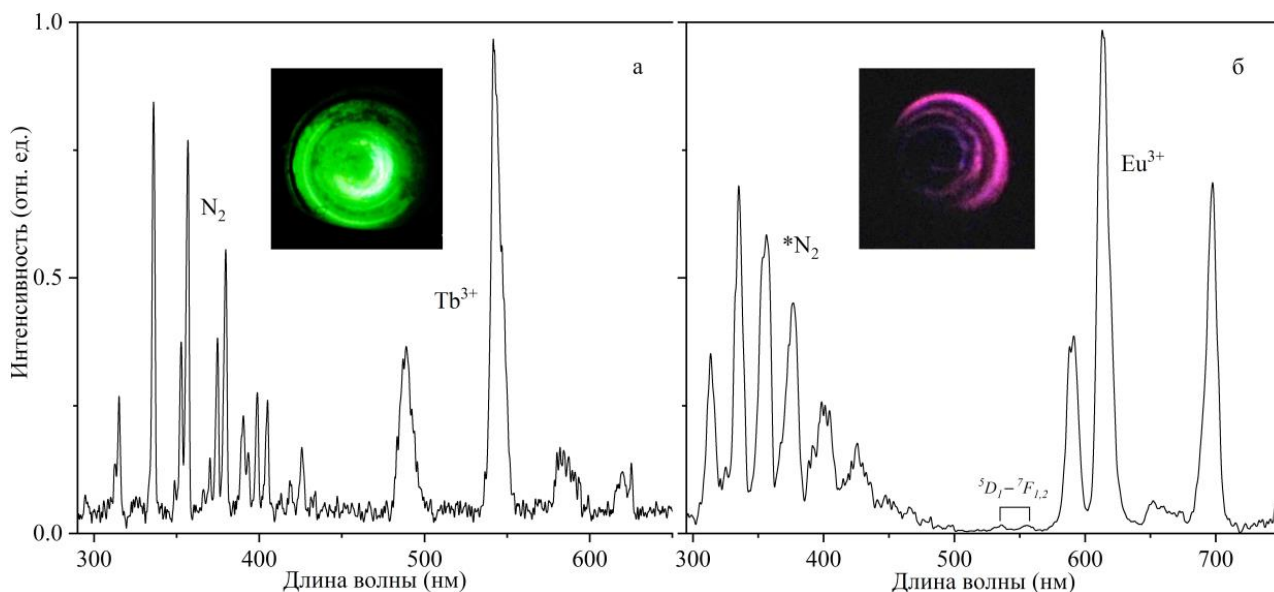


Рисунок 1 – Спектры ТЛ кристаллогидратов $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (а) и $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (б).
 $\Delta\lambda = 1$ (а) и 5 нм (б)

Были проведены детальные исследования по возможной регистрации линий $*N_2$ во время механовоздействия на кристаллы сульфата церия. Полоса излучения иона Ce^{3+} , расположена в спектральной области 300-420 нм, большинство линий $*N_2$ также расположены в данной области, что мешает разделению различных компонент спектра ТЛ сульфата церия. Например, на рисунке 2а приведен спектр ТЛ $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ при низком разрешении, который практически совпадает со спектром ФЛ кристаллов церия. Очевидно, высокая интенсивность при ТЛ связана не только с высоким квантовым выходом люминесценции Ce^{3+} , но и с тем, что спектр ТЛ состоит из суммарного свечения самого иона Ce^{3+} и свечения N_2 . В спектре ТЛ сульфата церия, можно заметить, что на фоне полосы иона Ce^{3+} наблюдаются линии N_2 (Рисунок 2б). Отметим, что свечение N_2 , в большинстве случаев не исчезает полностью даже при вакуумировании или вытеснении азота из окружающей атмосферы другими газами, что свидетельствует о свечении N_2 , адсорбированными на поверхности кристаллов.

В спектрах ТЛ перхлората и нитрата уранила, несмотря на слабую интенсивность свечения, удалось зарегистрировать азотную и твердотельную (эмиттер UO_2^{2+} , ${}^3P_u \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$) компоненту спектра, совпадающую со спектром ФЛ иона уранила.

Отметим, что основными параметрами для исследования ТЛ свойств твердотельных материалов, а также с целью практического применения являются интенсивность свечения и положения максимумов в спектре люминесценции. В связи

с этим нами было рассмотрено влияние различных добавок и примесей на эти спектрально-люминесцентные параметры при фото- и механовозбуждении неорганических солей лантанидов.

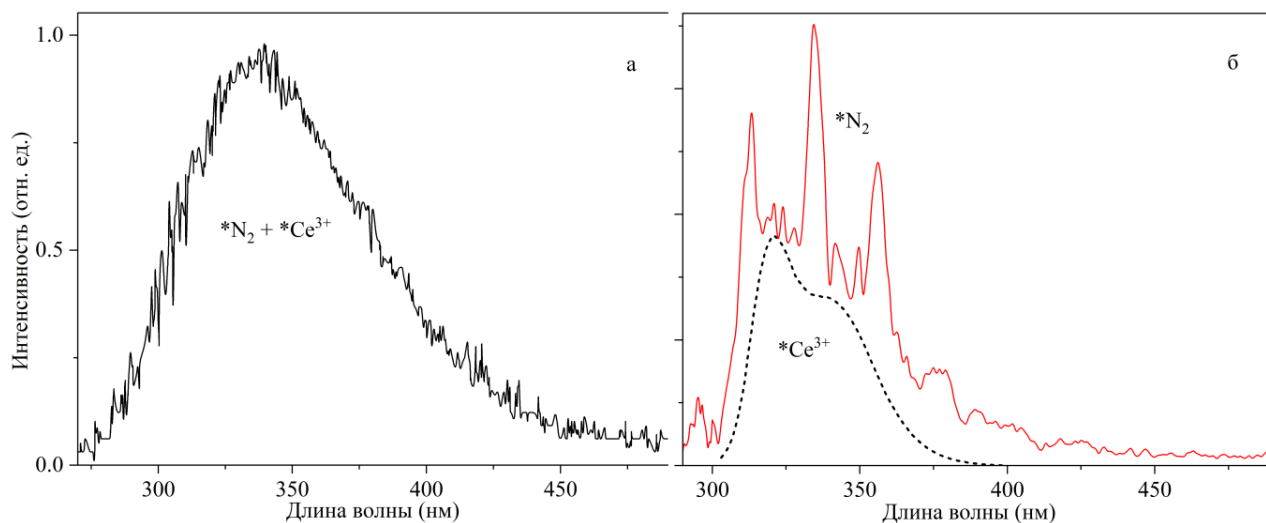


Рисунок 2 – Спектры ТЛ (сплошная линия) и ФЛ (точечная линия) кристаллов $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\Delta\lambda = 20$ нм (а), 4 нм (б), для ФЛ 1 нм

Например, известно, что при ФЛ некоторых солей лантанидов, содержащих кристаллизационную воду, интенсивность свечения заметно ниже, чем у их безводных солей. Основной причиной безызлучательной дезактивации электронно-возбужденных состояний ионов Ln^{3+} в кристаллогидратах являются молекулы воды, входящие в первую координационную сферу этих ионов. Размен энергии электронного возбуждения ионов на высокочастотные колебания ОН групп ($\nu = 3600 \text{ см}^{-1}$) приводит к сильному тушению люминесценции. Однако использование безводных солей лантанидов, привлекательных по этой причине для создания различных оптических и люминесцентных устройств, на воздухе при нормальных условиях является проблематичным из-за их высокой гигроскопичности. Для уменьшения тушащего действия молекул воды можно использовать приемы, способствующие вытеснению их из координационного окружения Ln^{3+} . Простейший из них – замена H_2O на D_2O , ведущая к увеличению квантового выхода люминесценции и времени жизни возбужденных состояний ионов Ln^{3+} . Рост интенсивности люминесценции при дейтерозамещении связан с изменением частоты дезактивирующих высокочастотных колебаний ($\nu = 2250 \text{ см}^{-1}$ для ОД групп, окружающих ион). Ранее изотопный эффект в водных растворах был отмечен для радиолуминесценции иона Tb^{3+} и сонолюминесценции Tb^{3+} и Eu^{3+} .

Нами были проведены более детальные сравнительные исследования влияния замены $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ на интенсивность фото-, радио-, триболюминесценции, а также на время жизни возбужденных состояний ионов Ln^{3+} в кристаллогидратах сульфатов лантанидов.

Замена H_2O на D_2O в кристаллогидратах сульфатов лантанидов не повлияла на положения максимумов в спектрах свечения, однако в дейтерозамещенных

кристаллов хорошо заметен рост интенсивности люминесценции. Для более корректного сравнения общей интенсивности люминесценции образцов с обычной и дейтерированной водой были проведены вычисления площадей под максимумами спектров. Спектр люминесценции, состоящий из нескольких пиков представляется как суперпозиция всех максимумов:

$$I(\lambda) = I_{\min} + \sum_{i=1}^n I_{\max i} \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_{i\max})^2}{2\sigma_i^2}\right) \quad (1)$$

где I_{\min} – средняя интенсивность при отсутствии свечения в точке минимума спектра (фон), I_{\max} – интенсивность на пике максимума спектра, $\lambda_{i\max}$ – длина волны на максимуме свечения, $\sigma = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta\lambda_{i\max}}{\sqrt{\ln 4}} \right)$, $\Delta\lambda_{i\max}$ – ширина максимума спектра на полувысоте. Для сравнения интенсивностей люминесценции были вычислены отношения интеграла общей интенсивности свечения дейтерированного кристаллогидрата к интегралу интенсивности свечения кристаллогидрата с обычной кристаллизационной водой.

$$\frac{S_{I_{D_2O}}}{S_{I_{H_2O}}} = \frac{\int I_{D_2O}(\lambda) d\lambda}{\int I_{H_2O}(\lambda) d\lambda} \quad (2)$$

Вычисленные по формуле (2) значения данного отношения для различных видов люминесценции изученных солей лантанидов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Оценка отношений интенсивности люминесценции (ФЛ, РЛ, ТЛ) дейтерозамещенных и обычных образцов кристаллогидратов сульфатов лантанидов

Люминесценция S	ФЛ			РЛ			ТЛ		
	Eu ³⁺	Dy ³⁺	Tb ³⁺	Eu ³⁺	Dy ³⁺	Tb ³⁺	Eu ³⁺	Dy ³⁺	Tb ³⁺
$\frac{S_{I_{D_2O}}}{S_{I_{H_2O}}}$	12	1.4	2.8	6.1	1.5	2.3	4	1.8	2.5

Как можно видеть из таблицы 1, наиболее значимый рост интенсивности свечения наблюдается для Eu(III), а наименьший – для Dy(III). При этом величина небольшого по абсолютной величине изотопного эффекта приблизительно одинакова для всех видов люминесценции в случае тербия и диспрозия, а в случае европия гораздо больший по величине эффект явно уменьшается в ряду ФЛ-РЛ-ТЛ.

В спектрах ТЛ водных и дейтерозамещенных кристаллогидратов сульфатов лантанидов (в атмосфере воздуха), наблюдаются линии *N₂ в УФ области спектра, и свечение иона Ln³⁺. Основным отличием между спектрами водных и дейтерозамещенных образцов является увеличение интенсивности твердотельной компоненты ТЛ (иона лантанида) в дейтерозамещенном образце, интенсивность линий N₂ практически не меняется (Рисунок 3). Влияние дейтерирования на интенсивность люминесценции ионов лантанидов в кристаллогидратах для различных видов возбуждения их свечения соответствует известным представлениям о влиянии ближайшего лигандного окружения на квантовые выходы люминесценции

основных эмиттеров – ионов Ln^{3+} . Полученные результаты по изотопному эффекту, при ТЛ неорганических солей лантанидов можно использовать для повышения интенсивности ТЛ и улучшения характеристик ТЛ-сенсоров на основе данных солей.

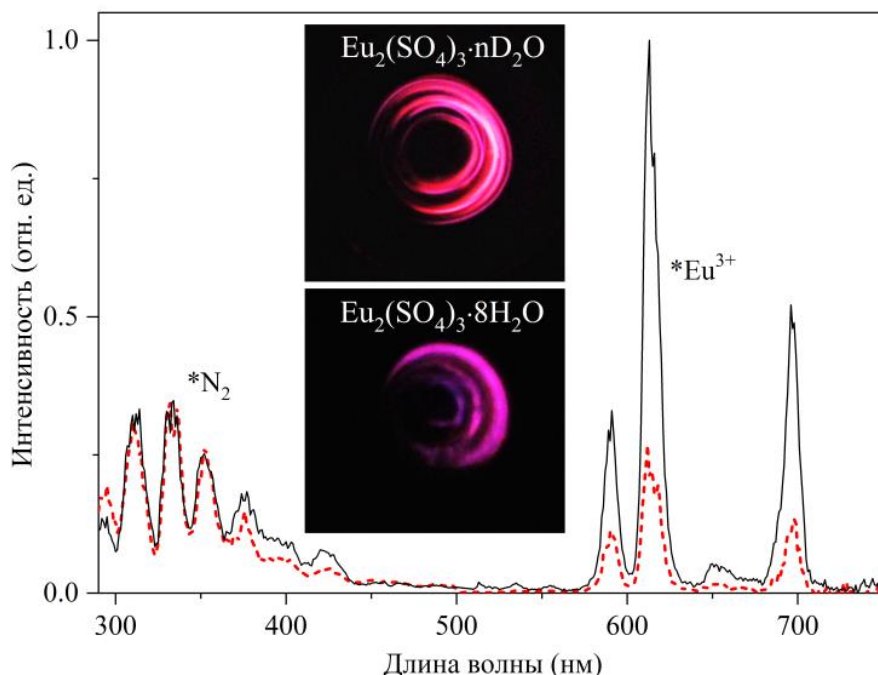


Рисунок 3 – Спектры ТЛ кристаллогидратов $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{D}_2\text{O}$ (сплошная линия) и $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (точечная линия), $\Delta\lambda = 5 \text{ nm}$

Отметим, что для выявления некоторых количественных характеристик люминесцентного процесса можно использовать также метод тушения свечения различными добавками³. Например, присутствие в системе нитрит-иона сильно подавляет ФЛ лантанидов, в том числе иона $\text{Tb}(\text{III})$. Тушение Tb^{3+} ионом NO_2^- происходит в результате резонансного переноса энергии с электронных уровней иона тербия на триплетный уровень нитрит-иона. Как и следовало ожидать, добавка NaNO_2 (смешивание) к кристаллам сульфата тербия, приводит к тушению твердотельной и газовой компоненты ТЛ. Подавление свечения иона $^*\text{Tb}^{3+}$ и $^*\text{N}_2$, свидетельствует о миграции энергии (экситонный механизм) возбуждения внутри и на поверхности кристаллов.

В механической смеси кристаллов сульфата тербия и фуллеренов $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ (известные тушители люминесценции иона тербия(III) в растворе⁴), наблюдается сильное тушение ФЛ возбужденного иона Tb^{3+} . Так, интенсивность ФЛ тербия в присутствии фуллерена в соотношении 10 к 1 составляет около 0.5 % от исходной интенсивности, при этом положения максимумов люминесценции иона Tb^{3+} не сдвигаются. Тушение ФЛ кристаллов сульфата тербия в механической смеси с фуллеренами свидетельствует о наличии механизма тушения в твердой фазе, аналогичному механизму тушения в растворах (за счет безызлучательного переноса энергии от возбужденного иона Tb^{3+} на молекулу фуллерена). Об этом свидетельствует и наблюдаемое в смеси кристаллов усиление интенсивности

³ Lakowicz J.R. Principles of fluorescence spectroscopy. - 3rd ed. - New York: Springer, – 2006. XXVI. – 954 p.

⁴ Булгаков Р.Г., Галимов Д. И., Пономарева Ю. Г., Невядовский Е. Ю., Гайнетдинов Р. Х. Тушение фуллереном C_{60} электронновозбужденных ионов лантанидов Ln^{3+} // Известия АН, Сер. хим. – 2006. – № 6. – С. 921-925.

свечения в области полос излучения фуллеренов C_{60} и C_{70} при возбуждении ФЛ в резонансной (регистрируемой в спектрах, как поглощения, так и излучения) полосе иона Tb^{3+} 488 нм. Очевидно, в смеси кристаллов перенос энергии осуществляется через области контакта поверхностей люминофора и тушителя.

Тушение возбужденных ионов Tb^{3+} наблюдается и в случае ТЛ смеси кристаллов $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ с фуллеренами, однако, по сравнению с ФЛ, снижение интенсивности свечения при ТЛ происходит не столь эффективно. На рисунке 4 приведен график зависимости интенсивности газовой и твердотельной компонент спектра ТЛ $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ от количества добавляемых кристаллов C_{60} и C_{70} . Заметно, что вначале происходит снижение интенсивности ТЛ почти в 2 раза, однако последующее добавление фуллерена ведет к незначительному подавлению интенсивности свечения. Например, при добавлении 20 мг фуллерена к 200 мг сульфата тербия интенсивность ТЛ уменьшается в 5 раз от исходной, тогда как при ФЛ интенсивность снижается соответственно в 350 раз.

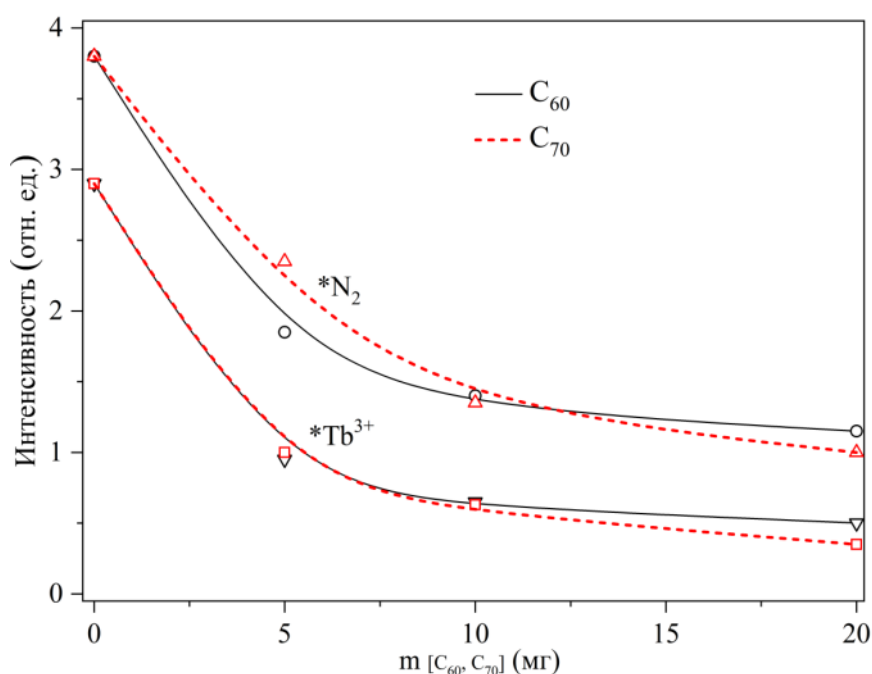
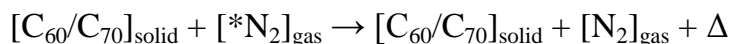


Рисунок 4 – Зависимости интенсивностей азотной (*N₂) и твердотельной (*Tb³⁺) компонент спектра ТЛ $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (200 мг) при добавлении C_{60} и C_{70} . Использованы светофильтр УФС-2 (260 - 400 нм) для выделения свечения N₂ и интерференционный фильтр (λ - 546 нм) – для Tb³⁺

Так как электрическая теория возникновения свечения при деструкции неорганических солей лантанидов лежит в основе их ТЛ, можно предположить, что действие фуллеренов связано с изменением электрофизических свойств смеси кристаллов при их добавлении. В литературе отмечали, что как малые размеры и высокая степень кривизны поверхности самих молекул фуллеренов, так и электрические свойства его кристаллов (фуллерены являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны порядка 1.5-2 эВ), способствуют образованию сильных локальных электрических полей при разных воздействиях и, как следствие, к стабильной эмиссии электронов. По-видимому, существование сильных электрических полей, возникающих при механической деструкции кристаллов на границах раздела между сульфатом тербия и фуллереном, высокая подвижность и

концентрация носителей зарядов, препятствуют эффективной дезактивации электронно-возбужденных состояний иона Tb^{3+} , имеющей место при ФЛ.

Таким образом, добавка C_{60} и C_{70} к кристаллам сульфата тербия приводит к сильному тушению ФЛ иона Tb^{3+} по механизму безызлучательного переноса энергии на молекулу фуллерена, о чем свидетельствует сенсбилизация тербием свечения фуллеренов. Этот же механизм тушения люминесценции $Tb(III)$, очевидно, действует и при ТЛ. Кроме того, наличие тушения фуллеренами не только люминесценции ионов Tb^{3+} , но и $*N_2$, свидетельствует о существовании еще одного процесса тушения, протекающего на поверхности кристаллов:



где Δ – тепловая энергия, переданная кристаллу.

2. Триболоминесценция полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и металлоорганических соединений.

Известно, что порядка 50 % кристаллических веществ могут обладать ТЛ⁵. Среди них органические и металлоорганические соединения, благодаря их хорошим люминесцентным свойствам, широко рассматриваются в качестве ТЛ материалов, используемых для выявления начала трещинообразования, деструкции различных конструкционных объектов. В связи с этим, для выявления возможности использования и закономерностей спектрально-люминесцентного распределения свечения, возникающего во время механического растирания, нами была исследована ТЛ ряда не изученных ранее соединений (нафталин, транс-стильбен, п-терфенил антрацен, фенантрен, тетрацен, трифенилен, пирен и коронен, цирконоцены, комплекс рутения) и их смесей с идентификацией основных эмиттеров.

Для исследуемых кристаллов ПАУ были зарегистрированы спектры поглощения, возбуждения ФЛ и фотолюминесценции растворов и твердотельных образцов, определены времена жизни возбужденных состояний эмиттеров ТЛ (Таблица 2).

Таблица 2 – Время жизни возбужденных состояний и относительные интенсивности ТЛ полициклических ароматических углеводородов

ПАУ	Нафталин	т- Стильбен	п- Терфенил	Антрацен*	Фенант рен	Пирен	Трифени лен	Тетрацен	Коронен
λ_{max} (нм)	337	378	400	422	406	467	432	661	501
I_{TL} (отн. ед)	0.92	0.56	0.52	1	1.92	0.85	3.06	-	1.19
τ (нс)	42.3	3.1	2.8	18.6	5.3	59.3	7.2 (9 %) 44.8 (91%)	4.6	62.4

*Интенсивности нормированы относительно свечения антрацена.

⁵ Olawale D. O., Okoli O.O.I., Fontenot R.S., Hollerman W.A. (ed.). Triboluminescence: Theory, Synthesis, and Application. Switzerland: Springer International Publ. – 2016. – 454 p.

Далее исследовали трибололюминесценцию ПАУ. Так как при ударном воздействии на данные ПАУ свечение отсутствует, был выбран способ возбуждения люминесценции методом растирания кристаллов мешалкой. В случае механического растирания кристаллов мешалкой, возникающее свечение остается стабильным достаточно длительное время, что дает возможность записывать спектр с помощью сканирующего монохроматора. Отметим, что рассмотренные нами кристаллы ПАУ являются centrosymmetric, кроме трифенилена (хиральная молекула). Механическое воздействие на подобные centrosymmetric кристаллы в большинстве случаев не возбуждает ТЛ. В тоже время, при растирании в некоторых случаях ТЛ возникает.

Действительно, при данном способе деформации, благодаря образованию большего количества плоскостей скольжения, увеличиваются площади поверхностей контакта между частицами, следовательно, возрастает количество дефектов и возникает локальная антисимметрия в кристаллическом слое. В результате происходит разделение зарядов на разноименно заряженных поверхностях с последующей их рекомбинацией и возбуждением ТЛ. Спектры ТЛ ПАУ удалось зарегистрировать практически для всех изученных соединений. Наиболее интенсивная ТЛ характерна для кристаллов трифенилена (Таблица 2). Также в спектрах ТЛ этих ПАУ в атмосфере воздуха или благородных газов не наблюдается газовая компонента спектра ТЛ. Это свидетельствует о том, что свечение при ТЛ этих веществ обусловлено процессами внутри кристаллов, а именно в результате заселения центров люминесценции. Заселение может происходить за счет рекомбинации и образования дефектов или в результате генерации сильных электрических полей во время механовоздействия на ПАУ. Под действием этих процессов происходит заселение возбужденных состояний (центров люминесценции в объеме кристалла) с последующим высвечиванием в твердой фазе.

При ТЛ пирена и коронена в спектрах, также как и при ФЛ, с высокой интенсивностью регистрируются полосы свечения димера (экцимерная люминесценция) этих ПАУ (Рисунок 5а, б), люминесценция мономера отсутствует. В микрокристаллах пирена и коронена образование эксимеров происходит проще, чем в объемных кристаллах. Так как в ходе механического воздействия возникают нарушения кристаллической решетки, и связи становятся слабее, чем в объемных кристаллах, соответственно достигается более выгодная геометрия кристаллической решетки для образования эксимеров. В литературе отмечали, что высокая молекулярная симметрия и 24-электронная p-система делают коронен идеальной модельной системой для изучения двумерного материала – графена. Коронен обладает оптимальными размерами, то есть является достаточно большой молекулой, позволяющей изучать физико-химические свойства и в тоже время “миниатюрен”, поэтому некоторые параметры, проявляющиеся в массивных материалах, не искажаются. Таким образом, обнаружено еще одно свойство коронена, как модельной системы графенового листа, а именно свечение во время механического воздействия.

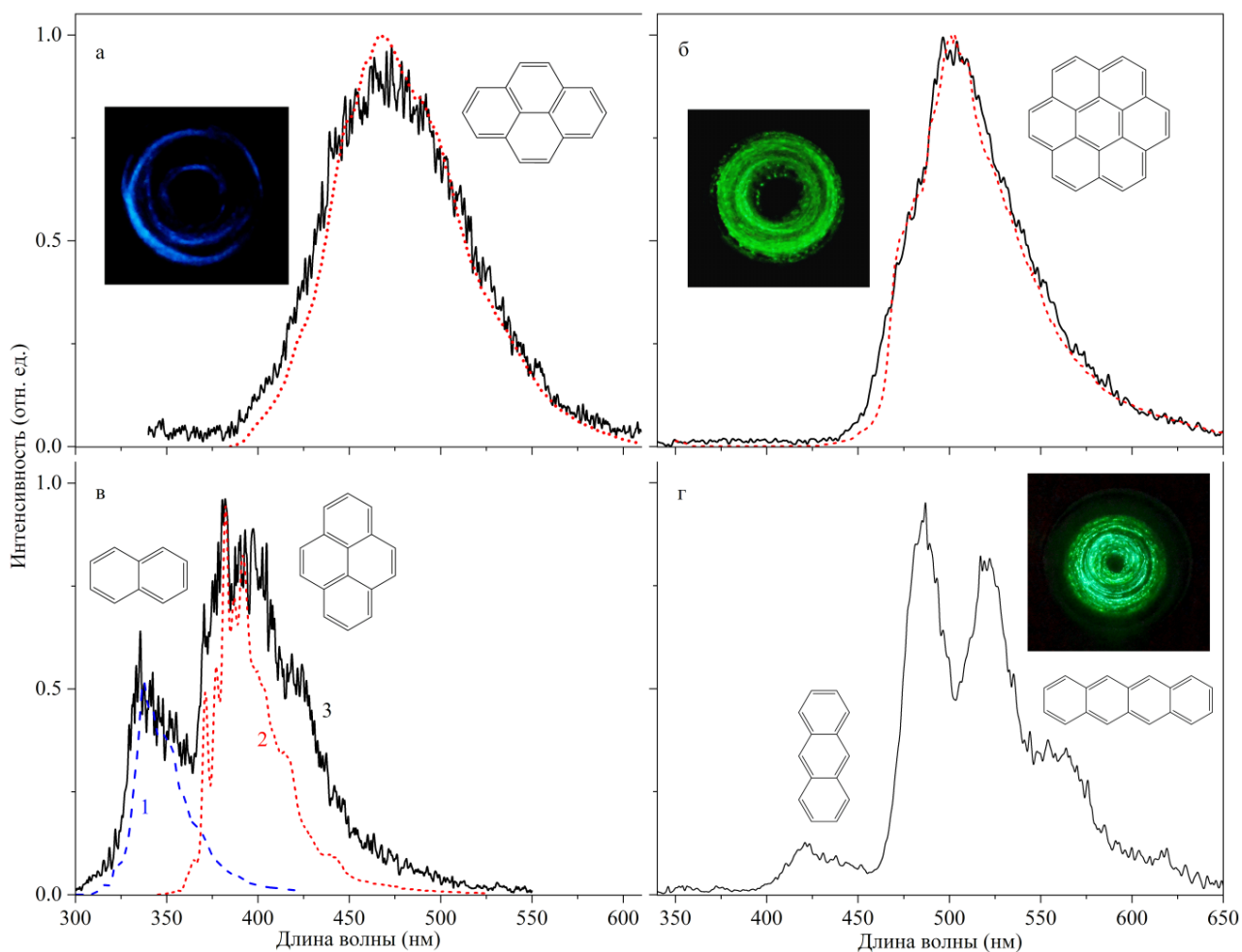


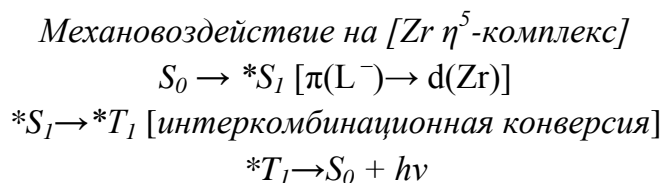
Рисунок 5 – Спектры ТЛ (сплошная линия) и ФЛ (точечная линия, $\lambda_{\text{возб}} 350$): (а) пирена, (б) коронена. (в) Спектры ФЛ порошка нафталина (1, $\lambda_{\text{возб}} 310$), раствора пирена в гексане (2, $\lambda_{\text{возб}} 350$) с концентрацией $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л и ТЛ (3) смеси нафталин/пирен (200:1). (г) Спектр ТЛ смеси антрацен/тетрацен (400:1). $\Delta\lambda = 0.5$ нм для ФЛ и 5 нм для ТЛ. На вставках представлены фото ТЛ при выдержке – 8 с

В дополнение также был проведен поиск возможной люминесценции мономера пирена и коронена в твердой фазе. Ранее отмечали⁶ что, эксимерная люминесценция в растворах возникает при концентрациях 10^{-4} моль/л и больше, когда взаимодействие молекул друг с другом становится ощутимым. В связи с этим была выбрана двойная система из микрокристаллов ПАУ, к нафталину добавляли пирен и возбуждали ТЛ. Стабильная ТЛ мономера пирена возникает при соотношении нафталина к пирену 200:1 (Рисунок 5в), дальнейшее добавление пирена не приводит к заметному росту интенсивности ТЛ. Свечение мономера пирена при ТЛ на смеси, возникает в результате безызлучательного переноса энергии возбуждения на молекулу добавки. Такой же эффект наблюдается в спектре ТЛ смесей антрацена с тетраценом (для которого не удалось зарегистрировать ТЛ). На рисунке 5г приведен спектр ТЛ смеси антрацен/тетрацен в соотношении 400 к 1. В спектре ТЛ регистрируются полоса, соответствующая флуоресценции тетрацена. При этом свечение антрацена сильно

⁶ Birks J. B. Excimers // Reports on progress in physics. – 1975. – V. 38. – P. 903.

подавляется, что доказывает безызлучательную передачу энергии на границе раздела кристаллов ПАУ.

Также нами изучены люминесцентные свойства некоторых комплексов металлов, устойчивых на воздухе в твердотельном состоянии при комнатной температуре. Полученные сведения могут позволить детально разобраться в закономерностях образования и дезактивации их электронно-возбужденных состояний, что имеет важное значения для изучения механизмов металлокомплексного катализа, а также даст возможность оценить перспективы использования металлоценов в оптических устройствах. Среди исследованных η^5 -комплексов металлов (26 соединений) ТЛ обладали 10 комплексов циркония. В спектрах ТЛ этих комплексов отсутствует азотная компонента. Причины отсутствия линий N_2 в УФ области может быть связано с поглощением света цирконоценоми в этой области спектра, а также с триплет-триплетным переносом энергии возбуждения N_2 на комплексы цирконоцена. Твердотельная компонента спектра ТЛ исследованных цирконоценов, совпадает со спектром ФЛ этих соединений. В свою очередь, совпадение спектров ТЛ и ФЛ цирконоценов свидетельствует о том, что высвечивание обусловлено излучательной дезактивацией одних и тех же возбужденных состояний, несмотря на отличие в механизмах возбуждения ТЛ и ФЛ, а именно в результате переноса заряда с лиганда на металл. Люминесценция происходит за счет переноса электрона с π -системы лиганда в триплетном состоянии на d -оболочку атома Zr.



Также отметим, для исследованных комплексов циркония при ФЛ и во время ТЛ наблюдается батохромный сдвиг максимума спектра. Сдвиг положения максимума люминесценции, очевидно, обусловлен уменьшением энергии электронно-возбужденного состояния комплексов (разницы между энергиями ВЗМО и НСМО), происходящего при увеличении числа заместителей в η^5 -лиганде.

Обнаружено смещение максимума на 7 нм в длинноволновую область и заметное увеличение интенсивности ТЛ у рац-комплекса $Me_2C(2-Me-4-Bu^t-C_5H_2)_2ZrCl_2$ по сравнению с мезо- комплексом (Рисунок 6а). Наблюдаемая разница интенсивности ТЛ рац- и мезо- форм, обусловлена способом упаковки молекул в кристалле. Синтезированный мезо-комплекс, по-видимому, является centrosymmetric кристаллом в отличие от рац-формы (неcentrosymmetric), для которой во время механовоздействия происходит эффективная электризация кристаллического слоя с последующей рекомбинацией зарядов в электрическом поле цирконоцена и возбуждением свечения. Исследование показало, что изменение структуры лиганда является важным инструментом управления люминесцентными свойствами металлокомплексов. В нашем случае изменение структуры π -лиганда позволяет регулировать переходы ПЗЛМ, что существенно влияет на возбужденные

состояния и их времена жизни. Так, среди исследованных металлоценов анса-комплексы $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ и $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-5-OMe-6-Bu}^t\text{-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ обеспечивают достаточно большие времена жизни возбужденных состояний при комнатной температуре, относительно высокую интенсивность ФЛ и ТЛ. Дальнейшее конструирование и синтез цирконоценов этого типа было бы привлекательно как для разработки новых фотосенсибилизаторов на основе более дешевых и доступных металлов подгруппы Ti, так и для использования их в качестве люминесцентных зондов или сенсоров при изучении механизмов гетерогенного катализа.

В случае координационного комплекса $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, во время механического воздействия (растирания) на кристаллы в атмосфере воздуха в УФ области спектра ТЛ регистрируются интенсивные линии молекулярного азота (Рисунок 6б). В тоже время, несмотря на низкий квантовый выход ФЛ $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$, во время ТЛ в красной области спектра регистрируется полоса с максимумом при 619 нм. Спектр данной полосы идентичен спектру ФЛ растертого порошка комплекса рутения (Рисунок 6б), эмиттерами которых является электронно-возбужденный ион $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

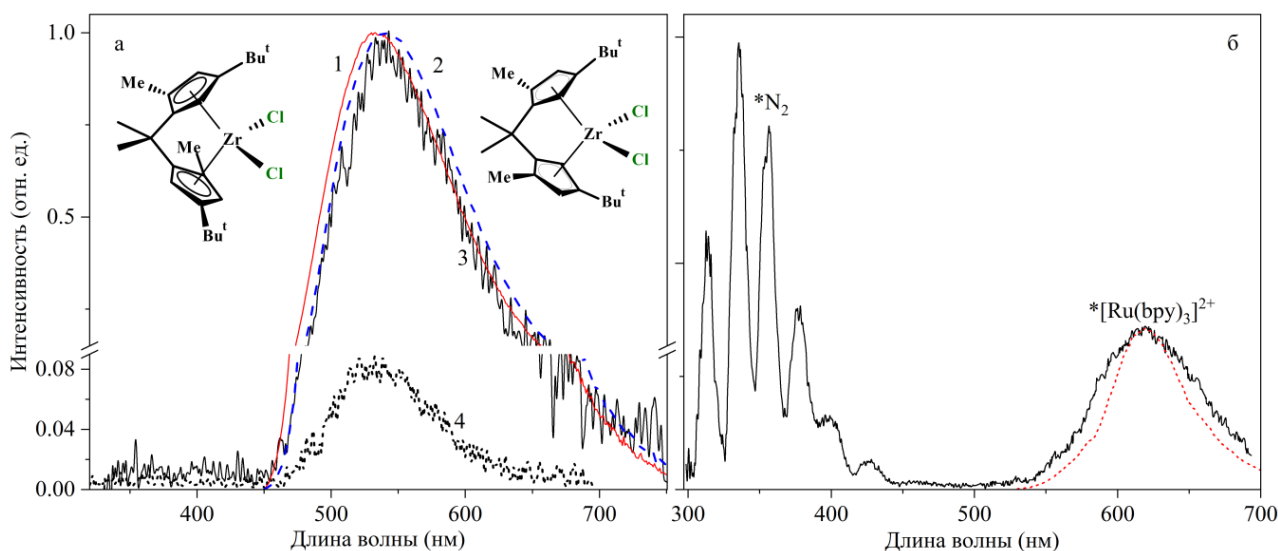


Рисунок 6 – а) Спектры ФЛ (1, 2) и ТЛ (3, 4) комплекса $\text{Me}_2\text{C}(2\text{-Me-4-Bu}^t\text{-C}_5\text{H}_2)_2\text{ZrCl}_2$ meso- (1, 4) rac- (2, 3). $\lambda_{\text{возб}}$ 360 нм, $\Delta\lambda = 0.5$ нм для ФЛ и 8 нм для ТЛ. б) Спектры ТЛ (сплошная линия) и ФЛ (точечная линия) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере воздуха. $\lambda_{\text{возб}}$ 450 нм, $\Delta\lambda = 8$ нм для ТЛ и 2 нм для ФЛ

Его появление обусловлено переходом электрона с π -орбитали триплетного лиганда на d -оболочку металла. В соответствии с возможными механизмами возникновения ТЛ, возбуждение $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ может происходить по нескольким каналам. Возбуждение рутения(II) возможно за счет поглощения УФ свечения N_2 с последующим переизлучением (фотолюминесцентный механизм).

Одним из эффективных методов выявления механизма переизлучения является, как было показано в наших работах, исследование ТЛ в атмосфере активирующих или тушащих люминесценцию газов. Например, во время механодеструкции комплекса рутения(II) в атмосфере O_2 в спектре ТЛ регистрируется только полоса

иона $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, люминесценция N_2 полностью подавляется. Из этого следует, что возбуждение люминесценции комплекса рутения(II) происходит не за счет поглощения УФ свечения N_2 , а в результате электризации кристаллов во время механодеструкции, ТЛ комплекса рутения(II) вследствие прямого возбуждения при бомбардировке разрядными электронами или при электроно-дырочной рекомбинации зарядов, разделенных действием электрического поля в кристаллах (электролюминесценция).

3. Триболоминесценция кристаллов органических, неорганических и металоорганических веществ в атмосфере благородных газов.

Свечение $^*\text{N}_2$ при ТЛ в основном связано с возникновением электрических разрядов во время разрушения ТЛ материалов. Образование разрядов предполагает возможность возбуждения других кроме азота газов в различной газовой атмосфере. Тем не менее, ранее в литературе были рассмотрены только несколько случаев ТЛ в атмосфере благородных газов. В данном разделе приведены результаты исследования ТЛ органических, неорганических и металоорганических материалов в атмосфере благородных газов с выявлением основных эмиттеров спектра ТЛ и закономерностей влияния на интенсивность свечения в присутствии этих газов.

Напуск благородных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe) во время ТЛ большинства твердотельных материалов приводит к заметному увеличению интенсивностей газовой и твердотельной компонент спектра ТЛ. Состав эмиттеров газовой компоненты спектра ТЛ и интенсивность меняется от вида благородного газа. Для всех исследованных газов в спектре ТЛ удалось зарегистрировать основные линии атомов этих газов. Спектр ТЛ газовой компоненты в основном совпадает со спектром разрядов в атмосфере благородных газов. Отметим, что в атмосфере всех благородных газов, линии N_2 регистрируются совместно с линиями атомов этих газов, что является дополнительным доказательством основного вклада в газовую компоненту спектра ТЛ свечения молекул азота, адсорбированных на поверхности кристаллов. В атмосфере ксенона в спектре ТЛ зарегистрированы также линии возбужденного иона Xe^+ (Рисунок 7).

Ранее было отмечено, что во время механодеструкции твердотельных материалов, напряженность электрического поля между разноименно заряженными стенками трещин кристаллов достигает $10\text{-}100 \text{ МВ/см}^7$. Ионизация ксенона начинается при напряженности электрического поля около 10 МВ/см . Для других атомов благородных газов, при данных значениях напряжённости электрического поля ионизация практически не возникает. Соответственно в нашем случае, во время ТЛ исследованных материалов достигается напряженность электрического поля только порядка 10 МВ/см .

⁷ Chandra B.P., Mahobia S.K., Kuraria R.K., Chaudhary V. Fracto–mechanoluminescence produced during slow deformation of solids // Indian J. Eng. Mater. Sci. – 2007. – V. 14. – P.443-446.

Детальное исследование влияния благородных газов на интенсивность и спектры ТЛ неорганических солей лантанидов позволило нам, например, выявить механизмы возникновения свечения во время механодеструкции для некоторых цирконоценов и ПАУ.

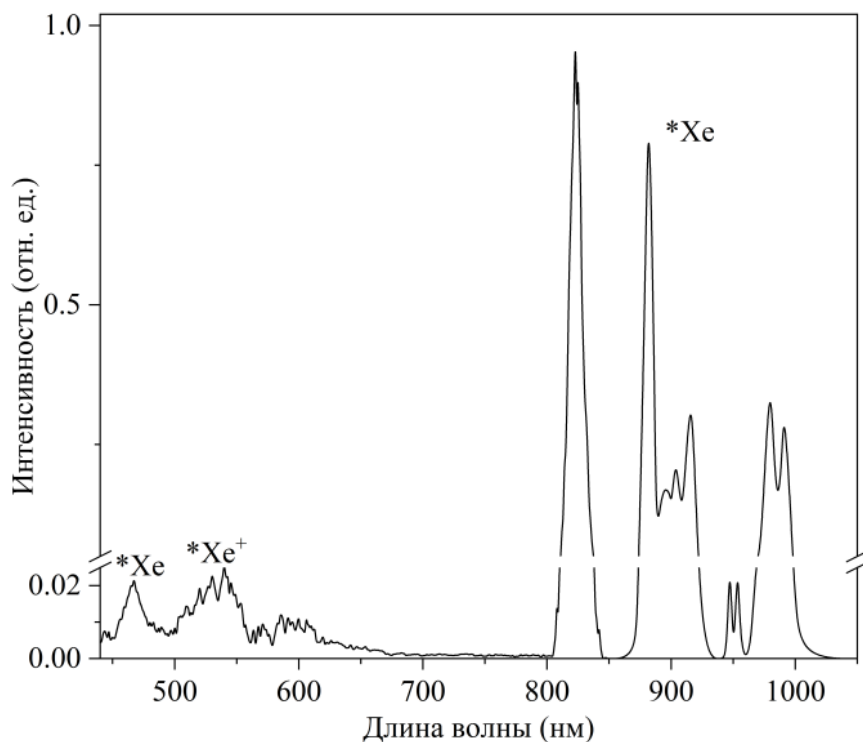


Рисунок 7 – Спектр ТЛ $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в области 450-1050 нм во время напуска Хе. $\Delta\lambda = 5$ нм

При этом необходимость применения сложного и специального оборудования не требуется, вся процедура состоит в обычной регистрации газофазной люминесценции. Регистрация линий атомов благородных газов в спектрах ТЛ свидетельствует о ее электроразрядной природе. Механическое воздействие на такие кристаллы приводит не только к трибоэлектрификации, но и к возникновению плазмы газового разряда с появлением возбужденных атомов в газовой фазе. С другой стороны, отсутствие линий атомов благородных газов при ТЛ в атмосфере этих газов, указывает на то, что свечение возникает не за счет разрядов между противоположно заряженными поверхностями трещин в кристаллах в ходе механического воздействия. Подобный механизм возникновения ТЛ характерен и для некоторых centrosymmetric кристаллов ПАУ. Например, на рисунке 8а приведен спектр ТЛ п-терфенила во время напуска аргона, как можно заметить линии возбужденного атома Ag практически не регистрируются. Однако, во время растирания хирального трифенилена в атмосфере благородных газов, наблюдается рост интенсивности свечения. В спектре ТЛ регистрируются линии атомов напускаемых газов, например неона (Рисунок 8б).

Таким образом, ТЛ трифенилена, наряду с рекомбинационным, электролюминесцентным механизмом, обусловлена возникновением разрядов при деструкции данного ПАУ.

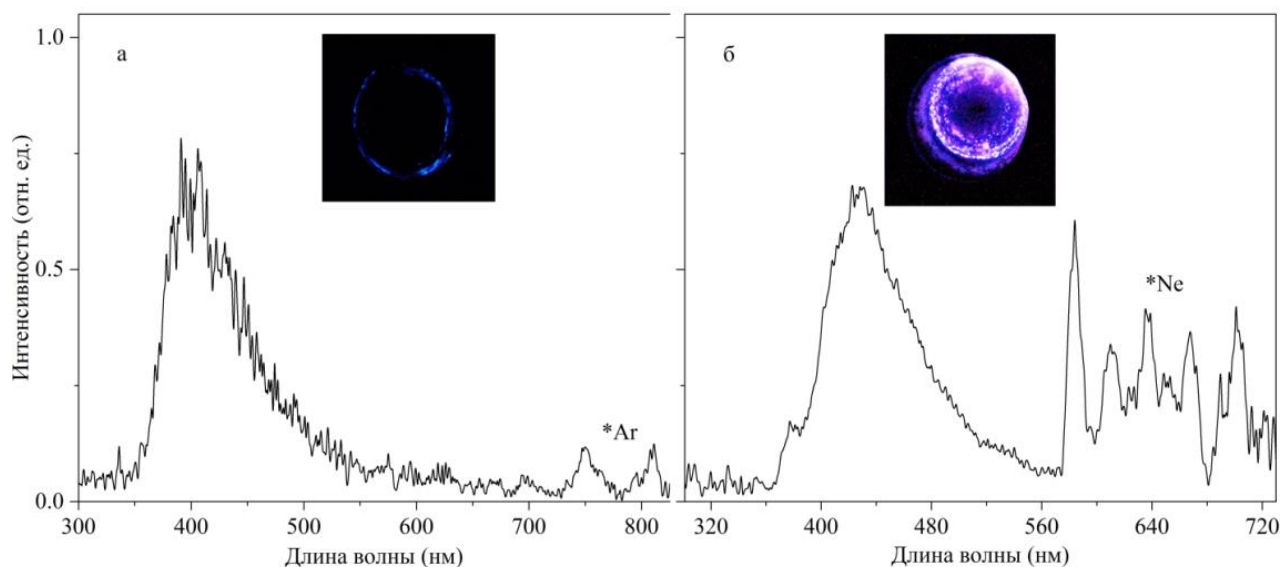


Рисунок 8 – Спектры ТЛ п-терфенила в атмосфере Ar (а) и трифенилена в атмосфере Ne (б). $\Delta\lambda = 7$ нм

Помимо свечения атомов благородных газов во время ТЛ кристаллогидратов в спектре возможно регистрации продукта механхимического разложения кристаллизационной воды (электронно-возбужденный радикал ОН) (Рисунок 9а). Это возможно в основном при ТЛ кристаллогидратов ($\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в атмосфере аргона при избыточном давлении. Полосы ОН радикала, наблюдаемые при ТЛ, совпадают со спектрами разрядов в плазме водяного пара. Для доказательства разложения кристаллизационной воды были проведены дополнительные эксперименты по ТЛ дейтерозамещенных кристаллогидратов сульфатов лананидов. Во время деструкции кристаллов при замене кристаллизационной H_2O на D_2O наблюдаются все компоненты спектра ТЛ (линии N_2 и Ln^{3+}). При продувке рабочей ячейки аргоном во время ТЛ, в УФ области зарегистрированы полосы ОД радикала. На рисунке 9а приведены спектры ТЛ в области излучения полосы $\text{A}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Pi$ радикалов ОН и ОД для водных и дейтерозамещенных образцов кристаллов сульфата тербия, зарегистрированные при деструкции в атмосфере аргона под давлением. В спектрах четко регистрируются полосы радикала ОН 283 и 290 нм (переход 1-0) и 309 нм (переход 0-0), а также соответствующие полосы для радикала ОД, слегка смещенные в длинноволновую область в соответствии с расположением колебательных подуровней энергии для этих радикалов на энергетической диаграмме (Рисунок 9 б). В спектре радикала ОД заметен также дополнительный максимум при 314.5 нм.

Таким образом, возбужденные продукты *ОН/*ОД образуются в результате механохимических реакций разложения молекул кристаллизационной воды $\text{H}_2\text{O} \rightarrow *OH + H$, $\text{D}_2\text{O} \rightarrow *OD + D$. Данные реакции инициируются электронными ударами, имеющими место вследствие электризации кристаллов солей лантанидов и комплекса рутения(II) при механическом воздействии на кристаллы.

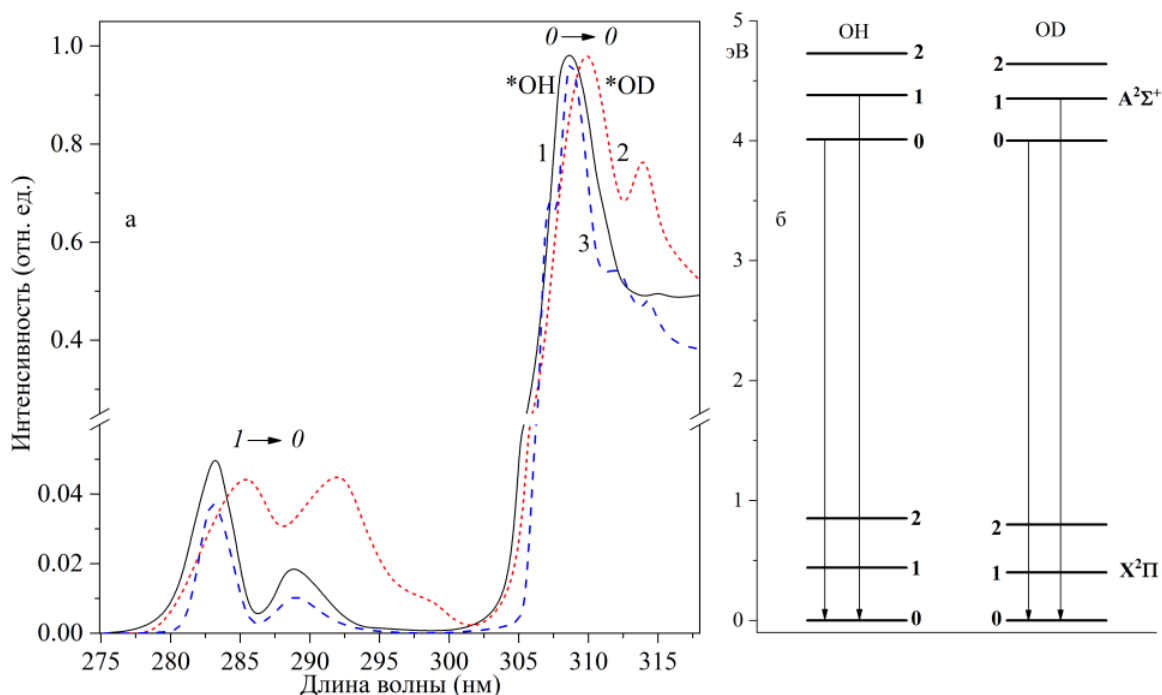


Рисунок 9 – а) Полосы *OH (1), *OD (2) в спектрах ТЛ $Tb_2(SO_4)_3$ с кристаллизационной H_2O/D_2O под давлением Ar 1.3 атм и *OH (3) в спектре излучения плазмы тлеющего разряда постоянного тока в смеси He- H_2O ⁸. $\Delta\lambda = 0.5$ нм. б) Схема уровней энергии электронно-возбужденных OH и OD при ТЛ кристаллогидратов сульфата тербия

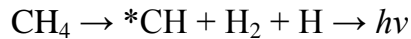
4. Триболоминесценция кристаллов органических, неорганических и металлоорганических веществ в атмосфере многоатомных газов.

Насыщение многоатомными газами в большинстве случаев приводит к тушению свечения твердотельной и, особенно, газовой компоненты спектра ТЛ. Кроме того, в спектре также могут наблюдаться линии люминесценции газообразных продуктов разложения этих газов. Например, обнаружено, что серосодержащие многоатомные газы (SF_6 и SO_2) эффективно тушат как газовую, так и твердотельную компоненту ТЛ солей лантанидов. В ходе продувки рабочей ячейки этими газами наблюдается практически полное тушение. Продувка рабочей ячейки O_2 или CO_2 приводит к тушению только линий молекулярного азота, на твердотельную компоненту спектра ТЛ эти газы практически не влияют. В спектре ТЛ кристаллов солей лантанидов в атмосфере O_2 в ИК области регистрируется малоинтенсивная линия при 777 нм соответствующая свечению атома O (переход $^5P - ^5S$). Люминесценция O возникает в результате механохимической реакции разложения O_2 в ходе деструкции солей лантанидов в атмосфере данного газа.

При напуске в кювету углеводородных газов, помимо тушения линий N_2 (подавление свечения возбужденных ионов Ln^{3+} не наблюдается), в спектре ТЛ регистрируются светоизлучающие продукты, возникающие в результате механохимического разложения этих газов. В атмосфере метана во время

⁸ Шуаибов А.К., Генерал А.А., Кельман В.А., Шевера И.В. Эмиссионные характеристики газоразрядного ультрафиолетового излучателя низкого давления на парах воды // Письма в ЖТФ. – 2008. – Т. 34(14) – С.6-11.

механического воздействия на кристаллогидраты солей лантанидов в спектре ТЛ зарегистрированы максимумы излучения радикала СН, соответствующие электронным переходам: $C^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ (314 нм), $B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi$ (390 нм) и $A^2\Delta - X^2\Pi$ (431 нм) (Рисунок 10а). Идентификацию спектрального состава свечения в области излучения СН радикала при ТЛ сульфатов тербия и церия в атмосфере метана проводили на основе сравнения с литературными спектрами⁹. Разложение CH_4 во время ТЛ может быть описано следующей реакцией:



Данный путь диссоциации метана с образованием возбужденного радикала СН является наименее энергозатратным. Энергия необходимая для этой реакции составляет порядка 12.5 эВ. Во время механической деструкции солей лантанидов при напуске других, кроме метана, углеводородных газов зарегистрирован еще один светоизлучающий возбужденный продукт механохимического разложения углеводородных газов – $*C_2$ (полос Свана) (Рисунок 10б). Полосы Свана наблюдаются в различных процессах горения, плазмохимии, при разрядах в углеводородных газах.

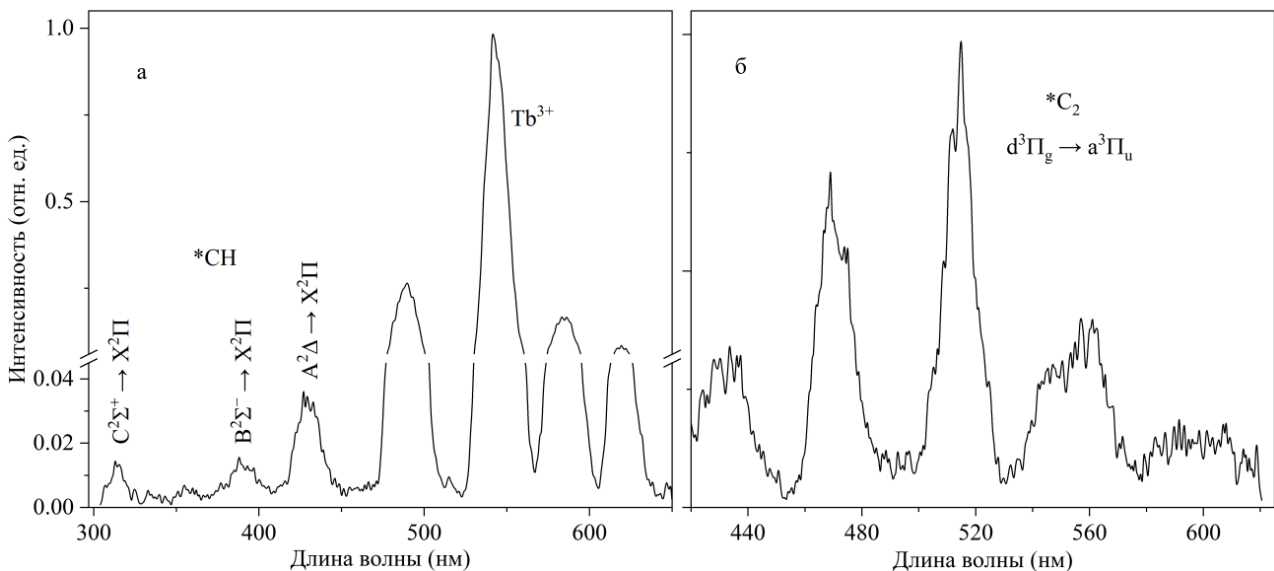


Рисунок 10 – Спектры ТЛ: а) сульфата тербия во время напуска метана; б) сульфата церия в атмосфере ацетилена в области 420–630 нм. $\Delta\lambda = 5$ нм (а) и 2 нм (б)

На рисунке 10б видно, что полосы Свана при ТЛ сульфата церия в атмосфере C_2H_2 наблюдаются в видимой области спектра с максимумами 437, 473, 516, 560 нм, соответствующими электронному переходу $d^3P_g \rightarrow a^3P_u$. Разложение ацетилена, также происходит за счет разрядов, возникающих между разноименно заряженными поверхностями кристаллов, вероятней всего, по следующей реакции:



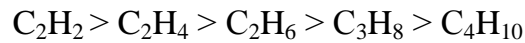
Другой возможный путь разложения ацетилена в разряде – это образование возбужденного радикала $*CH$ по реакции (3).

⁹ Danko M., Orszagh J., Āurian M. et al. Electron impact excitation of methane: determination of appearance energies for dissociation products // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 2013. – V. 46. – 045203.



Однако в нашем случае полосы СН при ТЛ в атмосфере ацетилена не наблюдались. По-видимому, энергия, создаваемая во время механической деструкции не достаточна для диссоциации ацетилена на радикал СН с последующим возбуждением.

Надо также отметить обнаруженную нами тенденцию снижения интенсивности свечения $*\text{C}_2$ при увеличении числа атомов в углеводородной цепи. А именно, интенсивность полос Свана убывает в ряду:



Ранее в работе¹⁰ авторами была описана аналогичная зависимость при истирании ZrO_2 , Al_2O_3 и Si_3N_4 алмазным стержнем в атмосфере некоторых насыщенных углеводородных газов. Так, было показано, что трибоэмиссия зарядов, т. е. как отрицательно, так и положительно заряженных частиц, в газовой фазе уменьшается по мере увеличения числа атомов углерода в цепи. Наблюдаемое подавление трибоэмиссии в углеводородных газах авторы объяснили в рамках модели газового разряда изменением скорости дрейфа ионов в зоне контакта во время механодеструкции в углеводородах. Молекулы углеводородов с длинной цепью и с большой массой имеют более медленную скорость дрейфа, вследствие чего уменьшается эмиссия заряженных частиц и последующий выброс фотонов.

Также за счет того, что колебательные полосы $*\text{C}_2$, зарегистрированные во время ТЛ в атмосфере углеводородных газов, хорошо разделены, полученные спектры позволяют определить температуру излучающей среды, а следовательно, сделать некоторые заключения о ее характеристиках и способе возбуждения. В нашем случае, измерение температур осложнялось довольно большим уровнем шумов на зарегистрированных спектрах, что не позволяло установить какие-либо тонкие эффекты, например, выделить группы частиц с различными энергиями, обнаружить перезаселенные уровни и т.п. Результаты, полученные нами при обработке спектров (Таблица 3), скорее могут выступать в качестве оценки параметров излучающей среды.

Таблица 3 – Рассчитанные $T_{\text{колеб}}$ и $T_{\text{вращ}}$ для полос Свана ($*\text{C}_2$) по экспериментальным спектрам ТЛ сульфатов лантанидов в атмосфере углеводородных газов.

Газ	Температура	
	$T_{\text{колеб}}$ (К)	$T_{\text{вращ}}$ (К)
C_2H_2	4600±300	1700±400
C_2H_4	4800±800	1200±400
C_2H_6	4000±500	2500±1100
C_3H_8	3500±500	1700±600
C_4H_{10}	5000±1000	1900±900

¹⁰ Nakayama K., Hashimoto H. Triboemission of charged particles and photons from wearing ceramic surfaces in various hydrocarbon gases // Wear. 1995. – V. 185. – P. 183-188

Полученные в наших экспериментах колебательные температуры (от примерно 4000 К до 5000 К для разных газов-наполнителей) заметно превышают вращательные (во всех случаях менее 3000 К). Это свидетельствует о том, что рабочая среда представляет собой неравновесную плазму, в которой колебательные и вращательные уровни газообразного углерода возбуждаются электронным ударом. С другой стороны, обращает на себя внимание сходство колебательных температур и отличие вращательных для одного и того же исходного газа в различных экспериментах (Рисунок 11). Так, для двух экспериментов по ТЛ в атмосфере ацетилена получены значения колебательной температуры: $T_{колеб}=3700\pm 400$ К и $T_{колеб}=3800\pm 500$ К, в то время как для вращательной температуры: $T_{вращ}=600\pm 300$ К и $T_{вращ}=2200\pm 700$ К (отметим, что результаты получены в непрерывной серии (35 мин) экспериментов, время регистрации одного спектра 3.5 минут). Столь заметная разница может быть объяснена тем, что вследствие произошедшего нагрева газа в рабочей ячейке во время деструкции кристаллов, вращательные уровни углерода в последнем случае возбуждались также при столкновении с тяжелыми частицами – молекулами горячего газа.

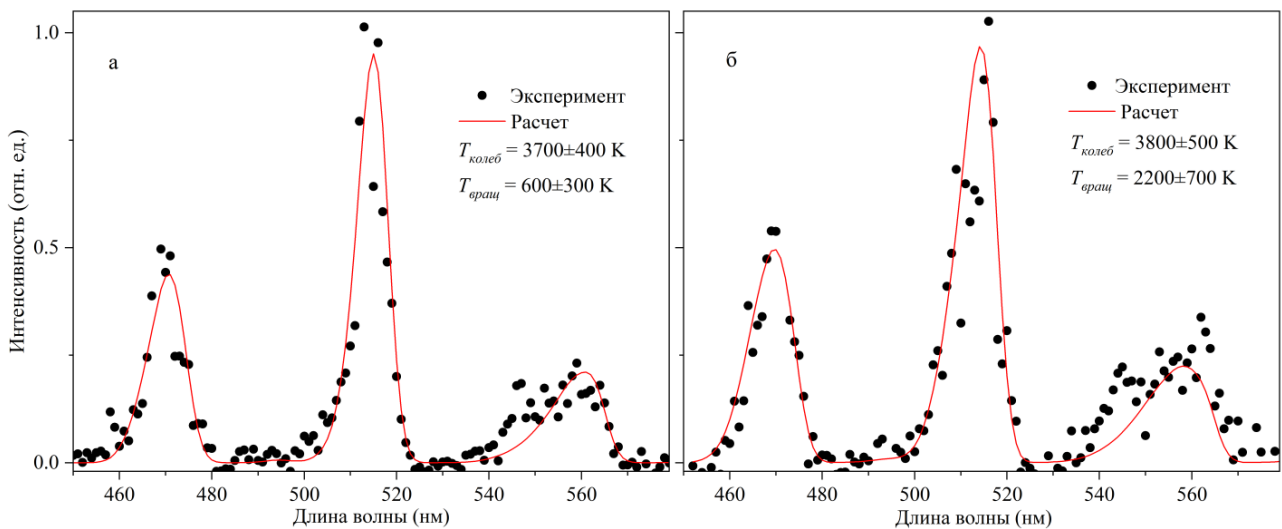


Рисунок 11 – Экспериментальные и расчетные спектры для полос Свана в области 450-580 нм (колебательные переходы $\Delta v=0$ и ± 1) зарегистрированных при ТЛ сульфата церия в атмосфере C_2H_2 в ходе последовательной серии экспериментов, интервал между (а) и (б) 35 минут. $\Delta\lambda=5$ нм

Таким образом, во время ТЛ кристаллов солей лантанидов при напуске в рабочую ячейку углеводородных газов (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10}) наблюдается практически полное тушение свечения $*N_2$. На люминесценцию ионов Ln^{3+} при механодеструкции эти газы не влияют. В составе спектра газовой компоненты ТЛ в атмосфере углеводородных газов регистрируются полосы $*CH$ и $*C_2$, образующиеся при механохимическом разложении углеводородных газов за счет электрических разрядов, которые возникают в процессе разрушения кристаллов.

5. Триболоминесценция неорганических солей церия, европия и тербия в смеси He, Ne, Ar, Xe, Kr с углеводородными газами.

Для выяснения перспектив использования ТЛ в аналитических целях, представляет интерес изучение ТЛ в атмосфере не только индивидуальных газов, но и их смесей. В настоящем разделе приведены результаты исследования ТЛ кристаллогидратов солей лантанидов во время напуска в рабочую ячейку бинарных смесей углеводородных газов с He, Ne, Ar, Kr и Xe для более детального выявления закономерностей влияния напускаемых газов на спектральный состав и интенсивность газовой компоненты ТЛ, наблюдаемой в атмосфере смесей этих газов.

В спектре ТЛ при деструкции сульфатов тербия и церия в атмосфере смесей благородных и углеводородных газов при содержании углеводородного газа 1-2 объемных %, наблюдается присутствие достаточно интенсивных твердотельной и газовой компонент спектра ТЛ (Рисунок 12 а, б), то есть совместное свечение иона Ln^{3+} , атомов благородных газов, светоизлучающих продуктов разложения углеводородных газов (CH и C_2) и кристаллизационной воды (ОН радикал), а также линий молекулярного азота. Постепенное увеличение содержания углеводородного газа в смеси с благородными газами приводит к заметному снижению интенсивности линий атомов исследованных благородных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe) в спектрах ТЛ. Например из приведенной зависимости интенсивностей свечения атомов гелия и аргона от содержания метана и ацетилена в смеси (Рисунок 12 в, г) можно заметить, что при соотношении благородный газ:углеводородный газ 1 к 1 наблюдается практически полное тушение линий атомов He и Ar. Подобное тушащее действие на люминесценцию атома аргона, метаном и ацетиленом наблюдали в плазме смеси этих газов¹¹. Это тушение люминесценции обусловлено резонансным переносом энергии с возбужденных атомов Ar на молекулы CH_4 и C_2H_2 . Авторами также было отмечена другая особенность, которая наблюдается в плазме смесей Ar/ CH_4 и Ar/ C_2H_2 , а именно, зависимость интенсивности $*CH$ и $*C_2$ от содержания углеводородного газа в аргоне. В случае ТЛ наблюдается подобная тенденция, а именно интенсивность полос $*CH$ и $*C_2$ остается практически неизменной в диапазоне от 15 до 100 объемных % содержания углеводородного газа в смеси (Рисунок 12 в, г). В то же время, при уменьшении содержания углеводородного газа менее 15 %, наблюдается значительный рост интенсивности $*CH$ или $*C_2$. Максимум их интенсивности достигается при 0.5-3 объемных % содержания C_xH_y (от метана до бутана) в благородном газе. Минимальные концентрации, при которых в спектрах ТЛ в атмосфере смесей этих газов регистрируются $*CH$ и $*C_2$ составляют $10^{-1} - 10^{-3}$ %.

Таким образом, при ТЛ кристаллов солей лантанидов, во время напуска бинарной смеси, углеводородных газов с благородными газами в определенных соотношениях, в спектрах ТЛ в составе газовой компоненты зарегистрировано совместное свечение молекулярного азота, атомов благородных газов, а также

¹¹ Yanguas-Gil A. Focke K., Benedikt J., Von Keudell A. Optical and electrical characterization of an atmospheric pressure microplasma jet for Ar/ CH_4 and Ar/ C_2H_2 mixtures //J. Appl. Phys. – 2007. – V. 101. – 103307.

продуктов механохимического разложения кристаллогидратов и углеводородных газов: OH, CH и C₂.

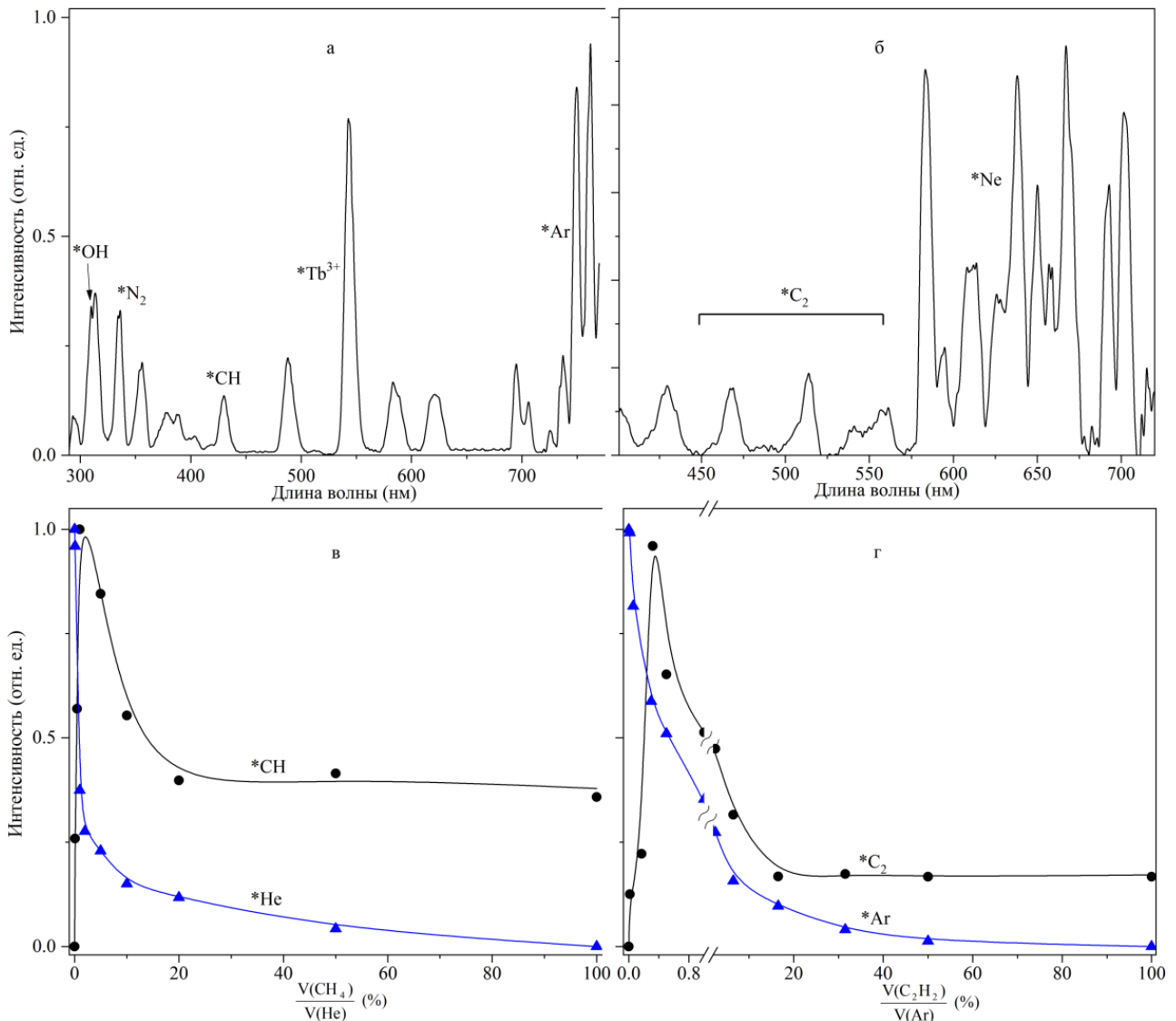


Рисунок 12 – Спектры ТЛ кристаллов: а) Tb₂(SO₄)₃·8H₂O при напуске смеси Ar/CH₄ (80:1); б) Ce₂(SO₄)₃·8H₂O при напуске смеси Ne/C₂H₂ (50:1). Δλ=5 нм. Зависимости интенсивностей свечения *He, *CH, *Ar и C₂* от содержания метана и ацетилена в смеси CH₄/He (в) и C₂H₂/Ar (г) во время ТЛ сульфата церия

Показано, что при концентрациях от 0% до 15% CH₄ или C₂H₂ в благородном газе наблюдается сильная зависимость интенсивностей *CH и *C₂ от содержания углеводородного газа в благородном газе. На начальном этапе увеличение концентрации CH₄ или C₂H₂ в благородном газе приводит к росту интенсивностей полос *CH или *C₂, которые достигают максимума при 3 объемных % для метана и 0.5% для ацетилена. Рост интенсивностей свечения *CH и *C₂, по-видимому, связан с влиянием смеси этих газов на электрофизические свойства газовой среды, в которой происходит ТЛ солей лантанидов. При этих соотношениях газовой смеси, возможно, снижение пробивного напряжения, что приводит к наиболее эффективному накоплению электрических зарядов во время механического воздействия. Вследствие

этого происходит поддержание стабильного газового разряда за счет увеличения вероятности последующего электрического пробоя, и соответственно, наблюдается рост интенсивностей люминесценции.

6. Соноотриболюминесценция суспензий неорганических солей лантанидов, ZnS, Tb(acac)₃·H₂O в алканах, ароматических углеводородах и воде.

Свечение возникающие в ходе сонолиза на жидкие системы (сонолюминесценция) вызывает интерес у многих исследователей. Вспышка света, как правило, возникает при схлопывании кавитационных пузырьков, необходимая энергия при этом накапливается в фазе ее расширения. С 40-х гг. 20 века начались интенсивные теоретические и экспериментальные исследования СЛ. Недавно была обнаружена новая разновидность световых явлений при сонолизе жидкостных систем, а именно триболюминесценция суспензий¹². В ней описана люминесценция органических суспензий, которая возникает во время сонолиза вследствие деструкции микрочастиц кристаллов суспензий в результате их столкновений при движении с высокими скоростями, вызванном воздействием кавитационных ударных волн.

В связи с этим нами проведены исследования по ультразвуковой обработке суспензий кристаллов неорганических солей лантанидов в некоторых углеводородах с регистрацией свечения во время такого воздействия, называемого нами как соноотриболюминесценция (СТЛ), для установления параметров акустического воздействия, состава эмиттеров и других закономерностей спектрально-люминесцентного распределения светового излучения в этих суспензиях.

На воздухе, т. е. без насыщения суспензии благородным газом, во время СТЛ кристаллов сульфатов лантанидов в низших алканах регистрируется только свечение кристалла линии N₂ отсутствуют. Данный факт связан с низким давлением пара жидкостей. В тоже время в растворителях с высоким давлением насыщенного пара, например C₁₀F₁₈, C₁₁H₂₄, C₁₂H₂₆ регистрируются как газовая (свечение N₂), так и твердотельная (свечение иона Ln³⁺) компоненты спектра СТЛ, которая совпадает со спектром ТЛ этих солей. Поэтому, несмотря на условное сравнение спектров, можно заметить, что многократный рост интенсивности азотной компоненты при СТЛ (до 1000 раз), наблюдаемый для органических веществ¹¹ по сравнению с обычной ТЛ, для сульфатов лантанидов не характерен. При соноотриболизе, например суспензий сульфата тербия в ароматических углеводородах (C₆H₆, C₇H₈, C₈H₁₀) в спектрах СТЛ практически не регистрируется свечение молекул N₂ (Рисунок 13).

Однако, несмотря на слабую люминесценцию, или полное отсутствие линий N₂, помимо свечения иона Tb³⁺, в УФ области спектра от 260 до 340 нм при СТЛ в атмосфере воздуха были зарегистрированы интенсивные полосы свечения молекул бензола (рис.13а) с максимумом около 280 нм, толуола (Рисунок 13б) и ксилола с максимумами около 285-290 нм. Спектры СТЛ суспензий кристаллов в данной

¹² Eddingsaas N. C., Suslick K. S. Light from sonication of crystal slurries // Nature. 2006. V. 444. P. 163.

области совпадают со спектрами ФЛ этих растворителей, обусловленных синглет-синглетными переходами. Заметим, что это первый пример наблюдения свечения молекул ароматических углеводородов при соновоздействии в таких системах. Во время традиционной многопузырьковой СЛ бензола, толуола или ксилола данные полосы не наблюдаются. Поэтому регистрацию свечения молекул аренов при СЛ суспензий кристаллов следует связать со специфическим механовоздействием, а именно с наличием при этом воздействии электрических явлений. По-видимому, возбуждение молекул исследованных ароматических углеводородов происходит в результате бомбардировки жидкой среды электронами и/или другими заряженными частицами, генерируемыми в ходе УЗ обработки суспензий триболоминесцентных кристаллов в этих системах.

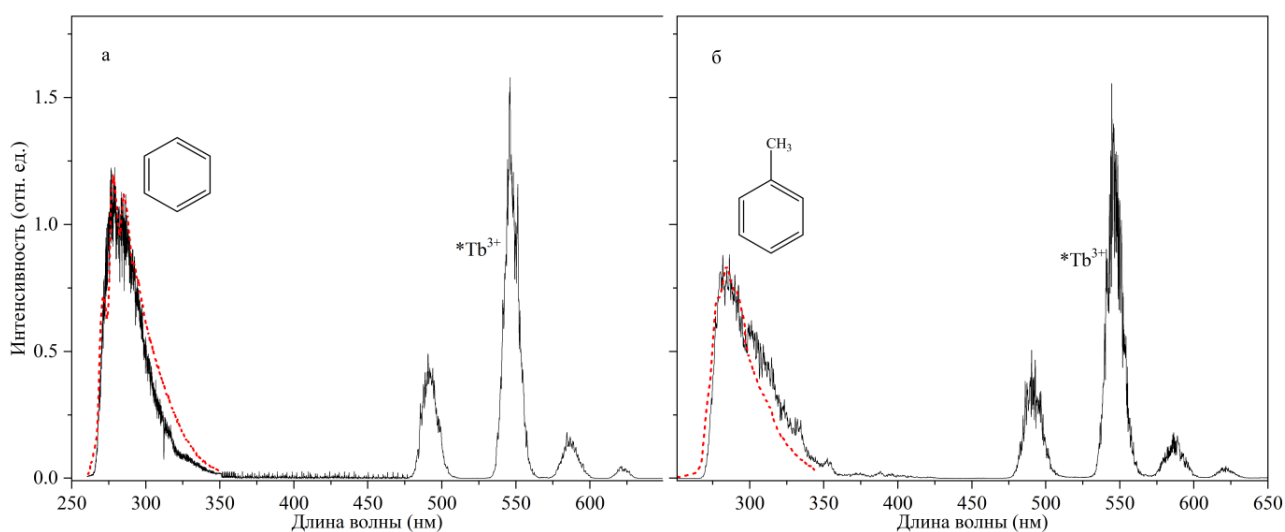


Рисунок 13 – Спектры: СЛ суспензий кристаллов $Tb_2(SO_4)_3$ (сплошная линия) в бензоле (а), толуоле (б); ФЛ аренов (точечная линия). УЗ 22 кГц, $P=20$ Вт, $\Delta\lambda = 5$ нм, λ_{exc} 250 нм

С целью подтверждения и дальнейшего выяснения особенностей фактически радиоломинесцентного механизма свечения при сонотрибовоздействии на суспензии в ароматических углеводородах (бензол, толуол и п-ксилол) проведены сравнительные исследования люминесценции при разных способах (фото-, α -частицы, X-лучи) возбуждающего действия на эти растворители, в том числе при присутствии в жидкости сцинтилляционного активатора п-терфенила. Отметим, что бензол, толуол или п-ксилол используются в качестве растворителей для органических сцинтилляционных добавок, сильно активирующих радиоломинесценцию. В таких органических жидких сцинтилляторах (ЖС) возбужденные ионизирующей частицей молекулы ароматических углеводородов оказываются, при определенных, даже не очень больших, концентрациях добавки – активатора, на расстоянии, достаточном почти для полного безызлучательного переноса энергии возбуждения на молекулы добавки. Возбужденные молекулы активатора тратят всю поглощенную и конвертированную в возбуждение энергию на испускание света, происходящее, как правило, с большим квантовым выходом 0.9-0.95. Одним из известных активаторов для ЖС является п-терфенил. Спектр его

поглощения значительно перекрывается со спектрами флуоресценции ароматических углеводородов. Это обеспечивает высокую эффективность безызлучательного индуктивно-резонансного переноса энергии возбуждения.

Спектры ФЛ, РЛ и СТЛ суспензий кристаллов в ароматических углеводородах (бензоле, толуоле или п-ксилоле) с содержанием п-терфенила идентичны и состоят из широкой полосы его флуоресценции в области 300 – 440 нм с максимумом около 350 нм и плечом при $\lambda \approx 335$ нм (Рисунок 14). Из приведенных на рисунке 14 спектров СТЛ суспензий кристаллов сульфата тербия в п-ксилоле и ФЛ раствора п-терфенила, можно заметить, что интенсивность люминесценции п-терфенила в области 350 нм заметно выше интенсивности люминесценции чистого п-ксилола. При этом добавка п-терфенила не повлияла на свечение иона Tb^{3+} . Однако, относительно флуоресценции п-терфенила интенсивность максимумов Tb^{3+} едва заметна. В тоже время, при УЗ воздействии на чистые ароматические углеводороды, добавка п-терфенила практически не оказывает влияния на спектр многопузырьковой СЛ.

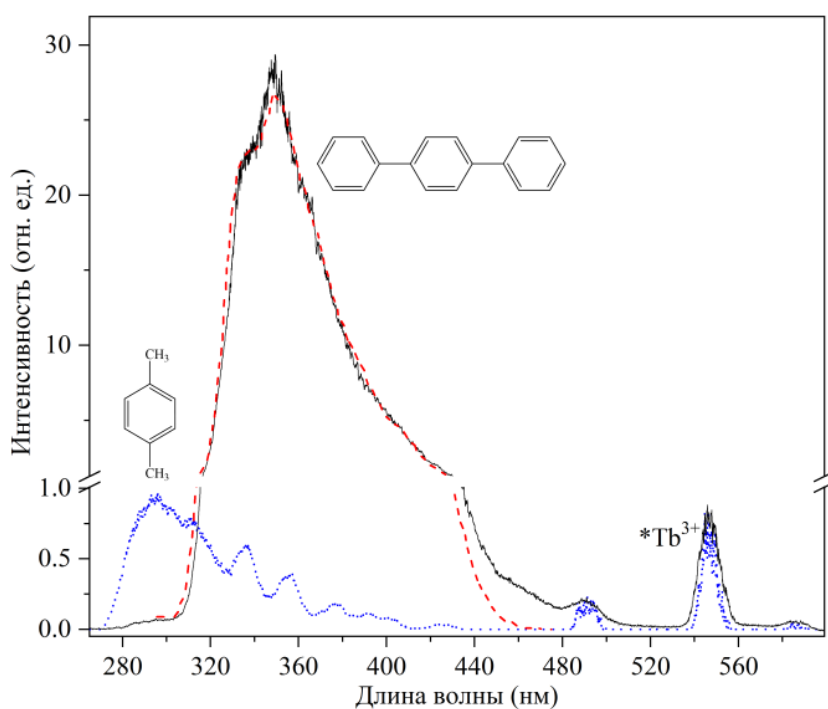
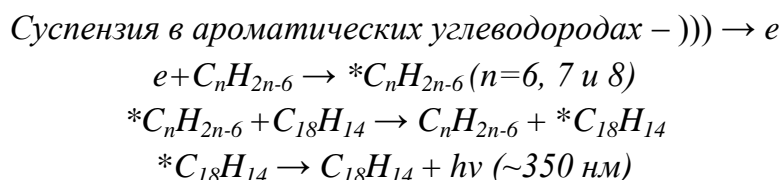


Рисунок 14 – Спектры: СТЛ суспензии сульфата тербия в п-ксилоле (точечная линия), ФЛ (пунктирная линия) 0.015 моль/л п-терфенила в п-ксилоле и СТЛ суспензии сульфата тербия в п-ксилоле с содержанием 0.015 моль/л п-терфенила (сплошная линия). Спектры ФЛ и СТЛ нормированы по интенсивности в максимуме спектра. СТЛ регистрировали при частоте УЗ 22 кГц и мощности 20 Вт, ФЛ при $\lambda_{возб}$ 250 нм, $T = 295$ К, $\Delta\lambda = 8$ нм

Оказалось также, что интенсивность люминесценции п-терфенила сильно зависит от способа возбуждения. Свечение п-терфенила ($\lambda_{max} \sim 350$ нм) во время СТЛ выше, чем при РЛ. Заметим, что возбуждение раствора п-терфенила частицами с высокой плотностью ионизации (α -частицы) рост интенсивности заметно ниже, чем при РЛ или СТЛ. Ранее было показано, что разные частицы регистрируются в ЖС по-разному. Например, органические ЖС достаточно хорошо регистрируют низкоэнергетические электроны. Сильноионизирующие среду тяжелые частицы в таких сцинтилляторах регистрируются плохо и ненадежно. В первую очередь это связано с тем, что сильные ионизационные эффекты и большая масса частиц приводят к уменьшению удельного (на единицу поглощенной энергии) световыхода при небольших энергиях. Наблюдаемый эффект (специфическое или ионизационное

тушение) связан с потерями энергии в области трека ионизирующих частиц, растущими с увеличением плотности рекомбинации зарядовых состояний. Данное тушение сказывается на величине конечного активирующего действия таких добавок, как п-терфенил, для разных видов ионизирующих частиц. Оно наиболее велико для низкоэнергетических электронов, имеет средние значения для γ -излучения, генерирующего при поглощении в веществе достаточно высокоэнергетические электроны за счет фото- и комптоновского эффектов, и мало для α -частиц и других высокоэнергетических тяжелых частиц.

Таким образом, эффект активирования при СТЛ свидетельствует о возбуждении ароматических молекул под действием заряженных частиц, и по величине этого эффекта он близок к эффекту для частиц с малой энергией и ионизирующей способностью. Также, согласно механизму отрицательно-ион-радикального действия, низкоэнергетические электроны (до 5 эВ), испускаемые при механодеструкции, участвуют в инициированных трибохимических реакциях. Эти экзоелектроны (трибоэлектроны), возможно, играют важную роль в формировании люминесценции, наблюдаемой при обработке суспензий ультразвуком. Так, кавитационные ударные волны способствуют сильному ускорению кристаллов в суспензиях с последующими их столкновениями (между собой, со стенками реактора и с волноводом) и разрушением, сопровождаемым электризацией, разрядами и генерацией заряженных частиц. Очевидно, генерированные электроны производят радиолит окржающей жидкости. В случае органических растворов, представляющих собой по существу жидкие сцинтилляторы, одним из наглядных результатов этого радиолита является яркая люминесценция сцинтилляционного активатора



Процесс возбуждения и люминесценции п-терфенила при СТЛ суспензий аналогичен процессу радиолюминесценции. Энергия электронов, генерируемых при сонодеструкции в суспензиях, составляет несколько сотен эВ и менее.

Обнаруженная СТЛ суспензии сульфата тербия в этих системах позволила нам идентифицировать основные эмиттеры СТЛ суспензии в товарном бензине. Впервые показано наличие в бензине небольших количеств молекул п-терфенила (и/или других изомеров дифенилбензола), с наибольшим среди всех эмиттеров СТЛ выходом свечения, что обеспечивается эффективным переносом энергии возбуждения на них от первично возбужденных молекул простых аренов. Люминесценция молекул ароматических углеводородов в товарных бензинах также происходит под действием заряженных частиц, образующихся при обработке суспензий ультразвуком.

Как можно заметить интенсивная СТЛ, характерна для суспензий, содержащих эффективные ТЛ материалы. Среди них комплексы лантаноидов, например

ацетилацетонат тербия с характерной люминесценцией Tb^{3+} , кристаллофосфоры на основе ZnS. Выбор этих соединений для изучения СТЛ именно в водных суспензиях обусловлен ещё и тем, что они имеют очень низкую растворимость в воде и образуют устойчивую суспензию. Кроме того, благодаря другим особенностям (высокий квантовый выход люминесценции, химическая и термическая стабильность) сульфид цинка и ацетилацетонат тербия представляют собой базовые материалы для исследования оптических характеристик, которые сохраняют свои физические и химические свойства, например, после механического воздействия на них.

Сонотрибolumинесценция суспензий на основе ZnS ранее не рассматривался. СТЛ суспензий $Tb(acac)_3 \cdot H_2O$ обнаружена нами только в органических растворителях. Таким образом, СТЛ не была обнаружена для подобных суспензий в неорганических растворителях. Развитие и масштабирование исследований СТЛ суспензий в воде широко применяемой в технологических процессах, заложит основу для разработки новых химико-технологических процессов УЗ обработки дисперсных систем с люминесцентным контролем образования продуктов такой УЗ обработки.

В связи с этим исследована СТЛ суспензий сульфида цинка и кристаллогидрата ацетилацетоната тербия в воде для установления закономерностей излучения света, возникающего при УЗ воздействии на водные суспензии. Для суспензий мелкодисперсных частиц (средний размер 0.2-0.6 мкм), как было описано выше, СТЛ возникает в результате столкновения частиц в системе, а не за счет их попадания внутрь пузырька. Кристаллы ZnS и $Tb(acac)_3 \cdot H_2O$ обладают интенсивной ТЛ на воздухе. В случае ацетилацетоната тербия в спектре ТЛ также регистрируются линии N_2 в УФ области. Однако во время УЗ воздействия на водные суспензии ацетилацетоната тербия в спектрах СТЛ свечение молекул азота не регистрируется. Несмотря на это в спектрах СТЛ суспензий в атмосфере воздуха были зарегистрированы интенсивные полосы свечения ZnS и $Tb(acac)_3 \cdot H_2O$ (Рисунок 15). Спектр ZnS практически совпадает со спектрами его ФЛ и ТЛ. Основным максимумом около 470 нм (вакансия цинка) и горб при 540 нм (переход из дефекта в t_2 состояние Cu) (Рисунок 15а). Отметим, что при СТЛ водной суспензии сульфида цинка наблюдается более стабильное и интенсивное свечение, в отличие от обычной ТЛ ZnS. Очевидно, что УЗ воздействие на водные суспензии приводит к сильному разрушению и измельчению кристаллов. Например, средний размер частиц после УЗ обработки составляет около 100-400 нм для ZnS и 200 – 600 нм для $Tb(acac)_3 \cdot H_2O$ (Рисунок 16). То есть, в результате интенсивной фрагментации, изначально крупные кристаллы (100–200 мкм) под действием кавитационной эрозии, вызванной акустическими колебаниями, подвергаются сильному дроблению с образованием мелкодисперсной суспензии, происходит увеличение активной поверхности, дефектов в кристаллах, участвующих в процессе возбуждения свечения. При СТЛ суспензии кристаллов $Tb(acac)_3 \cdot H_2O$ в воде в спектре регистрируются интенсивные полосы иона Tb^{3+} , соответствующими переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,5,4}$ и максимумами 488, 544 и 585 нм. Спектр СТЛ суспензий совпадает со спектром ФЛ и ТЛ ацетилацетоната тербия (Рисунок 15б).

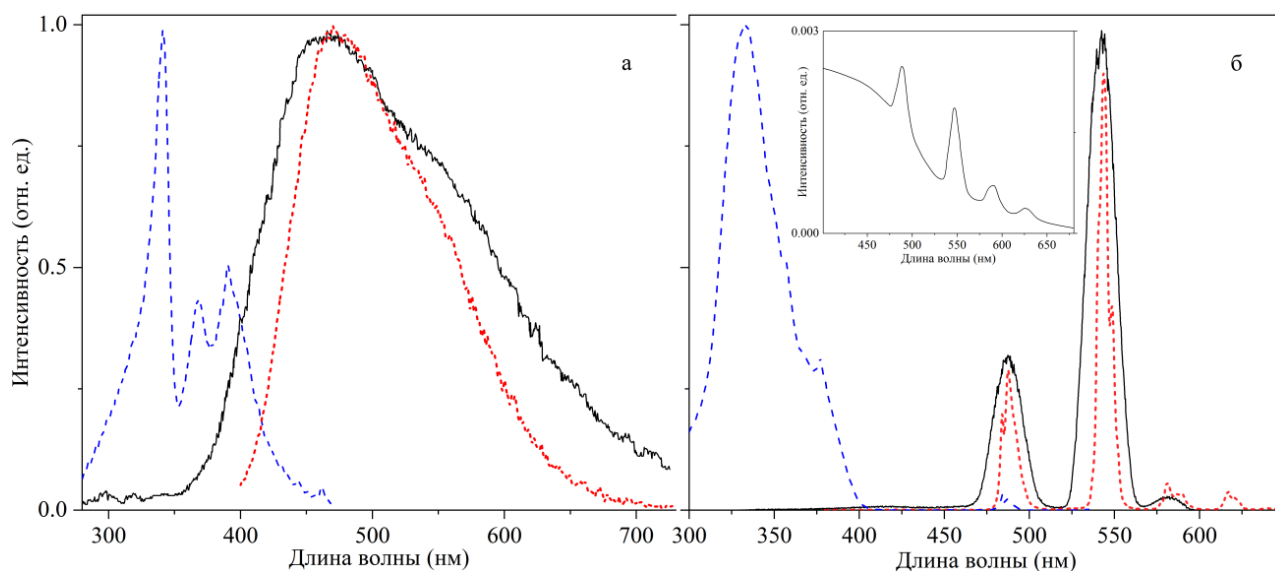


Рисунок 15 – Спектры возбуждения ФЛ (пунктирная линия), ФЛ кристаллов (точечная линия) и СТЛ (сплошная линия) водной суспензии: а) ZnS ($\lambda_{\text{люм}}$ 500 нм, $\lambda_{\text{возб}}$ 370); б) Tb(acac)₃·H₂O, ($\lambda_{\text{люм}}$ 545 нм, $\lambda_{\text{возб}}$ 350 нм), на вставке спектр многопузырьковой СЛ водного раствора TbCl₃·6H₂O (0.15 моль/л). СТЛ и СЛ регистрировали при частоте УЗ 22 кГц и мощности 20 Вт, T=283 К. Для возбуждения ФЛ и ФЛ $\Delta\lambda = 0.5$ нм, СТЛ $\Delta\lambda = 10$ (а) и 8 нм (б), СЛ $\Delta\lambda = 10$ нм

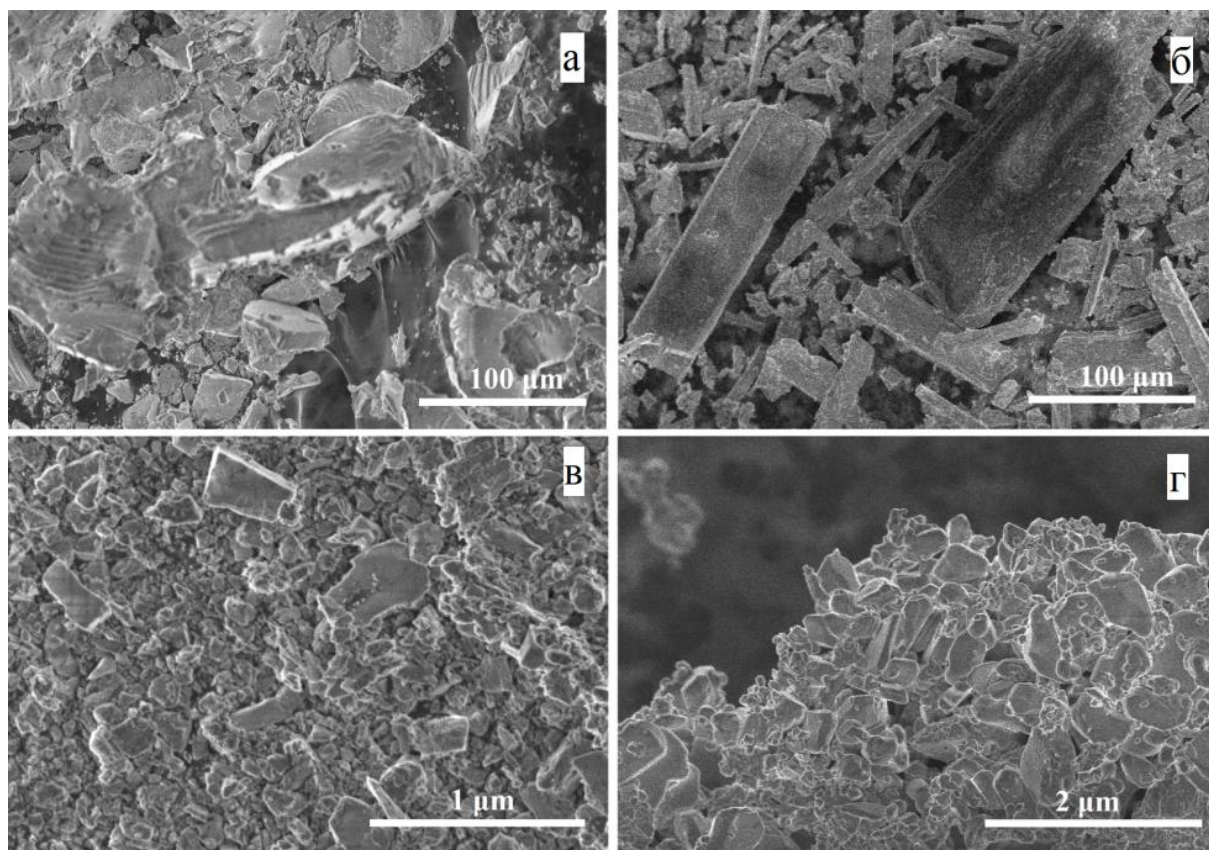


Рисунок 16 – СЭМ-изображения частиц до (а, б) и после (в, г) УЗ обработки водной суспензии: ZnS (а, в) и Tb(acac)₃·H₂O (б, г). Суспензию (содержащую 200 мг кристаллов) обрабатывали ультразвуком (1 ч) с погружным титановым волноводом при 22 кГц и мощностью 20 Вт в атмосфере воздуха, T=283 К

Как и следовало ожидать, интенсивность свечения при СТЛ $Tb(acac)_3 \cdot H_2O$ намного превышает интенсивность при СЛ воды и водных растворов солей тербия (Рисунок 15б). Следует отметить, что во время традиционной многопузырьковой СЛ воды или водных растворов, например солей тербия в атмосфере воздуха, наблюдаются континуум воды и свечение иона тербия(III) на фоне данного континуума. Известно, что свечение тербия(III) возникает в результате переноса ионов тербия из жидкости в деформируемый при движениях пузырьков, и их электронного возбуждения в нём при столкновениях с «горячими» (высокоэнергетическими) частицами. Сравнение интенсивностей по спектрам СТЛ водной суспензии ацетилацетоната тербия и многопузырьковой СЛ раствора хлорида тербия при сравнимой мощности ультразвукового облучения показывает, что люминесценция при УЗ воздействии на водную суспензию в ~ 400 раз интенсивнее (Рисунок 15б). Наблюдаемая разница интенсивностей СТЛ и многопузырьковой СЛ связана с различными механизмами возбуждения свечения. Для СТЛ суспензий кристаллов, как было показано выше, свечение возникает в результате специфического механовоздействия, а именно с возникновением при этом воздействия электрических явлений. Возбуждение СТЛ водной суспензии происходит в результате бомбардировки эмиттеров электронами и/или другими заряженными частицами, генерируемыми в ходе ультразвукового облучения суспензий ТЛ кристаллов вследствие наличия электрических разрядов в кристаллах, а также вследствие рекомбинационного возбуждения эмиттеров, имеющего место после разделения зарядов в наэлектризованных при столкновениях кристаллах. Энергетическая эффективность этих процессов механофотонного преобразования энергии гораздо выше эффективности столкновительного возбуждения эмиттеров внутри кавитационных пузырьков при СЛ.

В наших экспериментальных условиях, путем сравнения интенсивностей свечения при разных способах возбуждения Tb^{3+} с интенсивностью свечения эталонного источника света, были получены некоторые количественные оценки энергетических выходов люминесценции. Принцип измерений основан на сравнении интенсивности свечения при разных способах возбуждения Tb^{3+} с интенсивностью свечения эталонного источника света, который помещался перед входным окном монохроматора. Использовался радиолюминесцентный источник света (РИС) для фотометрии состоящего из радионуклида углерод-14 (^{14}C), интенсивностью $N_{РИС} \sim 4.85 \cdot 10^8$ квант/с максимум свечения 520 нм. Отношение площадей интегральной интенсивности люминесценции Tb^{3+} и источника дает количество фотонов, излучаемых по направлению к монохроматору в единицу времени. Общее число фотонов, излучаемых $^*Tb^{3+}$ за 1 секунду, можно оценить по формуле:

$$N_{Tb^{3+}} = \frac{S_{Tb^{3+}} \cdot N_{РИС}}{S_{РИС}} \times \frac{4\pi}{\omega} \quad (3)$$

где $S_{(Tb^{3+})}$, $S_{РИС}$ – интегральные площади излучения, ω – телесный угол, отнесенный к плоскости щели монохроматора, на которую фиксируется световой

поток в условиях эксперимента. Найденные энергетические параметры люминесценции Tb^{3+} приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Число фотонов излучаемых при ФЛ, СТЛ, ТЛ кристаллов/суспензий $Tb(acac)_3 \cdot H_2O$ и СЛ раствора хлорида тербия

Типы люминесценции	$N_{Tb^{3+}}$, квант/с
Фотолюминесценция	$1.25 \cdot 10^{12}$
Сонотриболюминесценция	$1.59 \cdot 10^{11}$
Триболюминесценция	$9.89 \cdot 10^{10}$
Сонолюминесценция	$2.37 \cdot 10^8$

Мощность излучения люминесценции определяется следующей формулой

$$W_{lum} = \frac{N_{Tb^{3+}} hc}{\bar{\lambda}} \quad (4)$$

где $\bar{\lambda}$ – средняя длина волны, $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, $c = 3 \cdot 10^8$ м/с. В наших экспериментальных условиях, мощности люминесценции, вычисленные по формуле (4) составили: СЛ $\sim 9 \cdot 10^{-11}$ Вт, ТЛ $\sim 3.7 \cdot 10^{-8}$ Вт, СТЛ $\sim 6 \cdot 10^{-8}$ Вт, ФЛ $\sim 4.7 \cdot 10^{-7}$ Вт.

При этом очевидно, что в изученных нами водных суспензиях разрядный канал возбуждения как твердотельных (ZnS , металлоорганический комплекс тербия) так и газофазных (N_2) эмиттеров несущественен и их возбуждение осуществляется по каналу рекомбинационного возбуждения. То есть в данном случае, как было показано ранее при механическом воздействии образуются нескомпенсированные заряды на поверхностях кристаллов, за счет чего создается электрическое поле в объеме кристаллов, это приводит к миграции и рекомбинации зарядов с последующим возбуждением центров люминесценции в кристаллах ZnS и $Tb(acac)_3$. По-видимому, это связано именно с водной основой суспензии, так как тот же ацетилацетонат тербия показывает хорошую интенсивность разрядной азотной компоненты свечения, которая имеет место также в случае суспензий на органической основе.

Исследования СТЛ могут способствовать созданию инновационных технологий ультразвуковой обработки гетерогенных систем с люминесцентным контролем этого процесса. Богатый состав эмиттеров (твердотельных, жидкофазных и газофазных) в спектрах СТЛ суспензий в различных жидкостях является основой для разработки нового метода сонотриболюминесцентной спектроскопии. Интенсивная СТЛ может быть полезна для спектроскопического анализа (идентификация и определение количества элементов, определение температуры, давления излучающей среды и др.) путем регистрации характеристических спектров излучения в суспензиях, для которых стандартные люминесцентные методы (например, фотолюминесценция) могут быть менее эффективными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенного комплексного исследования трибо- и сонотриболюминесценции развито новое научное направление физической химии, а именно, динамика механоактивируемых электронно-возбужденных состояний в гетерогенных системах (твердое тело-газ, жидкость-твердое тело-газ), что позволило получить новые сведения о фундаментальных механизмах превращения механической энергии в свет. Исследована триболюминесценция неорганических кристаллов на основе переходных (d и f – элементов) металлов, металлокомплексных и полиароматических соединений с высокими выходами свечения. Показано, что триболюминесценция большинства изученных материалов имеют многоэмиттерную природу. Обнаружены новые детали механизма возникновения ТЛ, например, установлено влияние на триболюминесценцию соединений лантанидов различных добавок (газов, твердых веществ), выявлены механизмы их активирующего или тушащего действия. Для описания ТЛ, по наличию свечения молекулярного азота (или других газов) и самих кристаллов в спектре, введены понятия – газовая и твердотельная компонента ТЛ. Полученные результаты по ТЛ в атмосфере различных газов, информативны при выявлении люминесцентных свойств с учетом их взаимодействия с окружающей кристаллы атмосферой.

Обнаружены и описаны новые явления сонотриболиз и сонотриболюминесценция суспензий в различных жидкостях. Уникальность сонотриболюминесценции обусловлена наличием ультразвукового воздействия, вызывающего кавитацию в суспензиях, при этом генерируются ударные волны, сталкивающие отдельные мелкие кристаллы с высокой скоростью и последующим свечением в результате столкновений, электризации и разрядов. Способность соединений лантанидов к люминесценции при разных видах возбуждения позволила использовать в работе другие спектроскопические методы (фото-, радио-, сонотриболюминесценцию) и выявить закономерности образования и дезактивации электронно-возбужденных состояний ионов лантанидов при механической активации люминесценции. Интенсивный богатый спектральный состав обнаруженной люминесценции, наряду с высокой чувствительностью открывают возможности для дальнейшего исследования механохимических процессов, имеющих место в гетерогенных системах и позволяет разработать на их основе новые спектрально-люминесцентные методики и технологии проведения, контроля над протеканием механохимических реакций.

ВЫВОДЫ

- Впервые обнаружена трибо- и сонотриболюминесценция кристаллических твердых тел солей лантанидов(III), металлоорганических соединений и ряда полициклических ароматических углеводородов в газовых и жидких средах. Установлен её спектральный состав, обусловленный твердотельной, газовой и жидкофазной компонентами. Выявлены механизмы возникновения трибо- и сонотриболюминесценции: газовая и жидкофазная компоненты – в результате

бомбардировки газов и жидкостей заряженными частицами (электронами), образующимися при деструкции; твердотельная компонента – в результате разделения, миграции и рекомбинации носителей заряда в объеме кристалла наэлектризованного при деструкции.

- Обнаружен эффект усиления интенсивности триболоминесценции большинства исследованных твердотельных материалов во время напуска в рабочую ячейку благородных газов, в спектре зарегистрированы линии *He, *Ne, *Ar, *Kr и *Xe, а также обнаружен продукт механохимической реакции ионизации *Xe⁺.

- Обнаружен изотопный эффект при триболоминесценции в случае замены молекул H₂O на молекулы D₂O в кристаллогидратах сульфатов лантанидов. В спектрах триболоминесценции изученных кристаллогидратов в атмосфере аргона в УФ области зарегистрированы полосы ОН и ОD радикала – продуктов механохимической реакции разложения кристаллизационной воды.

- Найдены реакции тушения газовой и твердотельной компоненты триболоминесценции солей лантанидов газообразными (O₂, серосодержащие и углеводородные газы) и кристаллическими (нитрит и нитрат натрия, фуллерены C₆₀/C₇₀) добавками, предложены механизмы тушения. Обнаружена механохимическая реакция разложения молекулярного кислорода с генерацией светоизлучающего продукта атома O (⁵P).

- Идентифицированы продукты механохимических реакций разложения углеводородных газов – электронно-возбужденные C₂ и СН радикал, возникающие во время деструкции кристаллов соединений лантанидов в атмосфере метана, этана, этилена, ацетилен, пропана и бутана. Предложен механизм разложения углеводородных газов с возбуждением продуктов разложения C₂ и СН радикала, возникающих при электрических разрядах в газовой атмосфере вследствие электризации поверхностей в кристаллах солей лантанидов во время механовоздействия на них.

- Путем сравнения смоделированных и экспериментальных спектров свечения C₂ (полос Свана) проведена оценка некоторых характеристик излучающей среды при триболоминесценции солей лантанидов в газовой фазе. Рассчитанные для разных углеводородных газов колебательные температуры T_{колеб} ~ 4000-5000 К превышают вращательные T_{вращ} < 3000 К. Этот факт указывает на то, что рабочая среда представляет собой неравновесную электроразрядную плазму, в которой возбуждение полос Свана происходит в результате электронного удара, а также возможно возбуждение и за счет столкновений с тяжелыми частицами, например, молекулами горячего газа.

- Показано, что ультразвуковая обработка суспензий кристаллогидратов солей лантанидов в алканах, насыщенных благородными газами, приводит к образованию жидких и газообразных продуктов сонотриболиза углеводородов. В спектре сонотриболоминесценции газосодержащих суспензий регистрируется свечение иона Ln³⁺, N₂, N₂⁺ и атомов благородных газов, а также зарегистрированы полосы ОН, C₂ и СН – продуктов механохимических реакций.

- Впервые зарегистрирована жидкофазная компонента сонотриболюминесценции – флюоресценция молекул ароматических углеводородов (260-350 нм) во время ультразвуковой обработки суспензий солей лантанидов в бензоле, толуоле и п-ксилоле. Обнаружена зависимость интенсивностей линий азотной компоненты $*N_2$ от давления насыщенного пара (увеличения температуры системы) ароматического углеводорода при сонотриболизе суспензий кристаллов.

- На основе сравнения спектров и интенсивностей сонотриболюминесценции суспензий в ароматических растворителях в присутствии сцинтилляционной добавки (п-терфенил) со спектрами и интенсивностями свечений, регистрируемых при других способах возбуждения (х-лучи, α -частицы) выявлен механизм возбуждения молекул ароматических углеводородов при сонотриболюминесценции – бомбардировка жидкости заряженными частицами (низкоэнергетическими электронами порядка нескольких десятков эВ), генерируемыми в процессе механовоздействия.

- Обнаружена интенсивная сонотриболюминесценция водных суспензий кристаллов ZnS и $Tb(acac)_3 \cdot H_2O$. В спектрах сонотриболюминесценции сульфида цинка зарегистрирована широкая полоса ZnS с максимумом при 470 нм, для ацетилацетоната тербия – квазилинии иона Tb^{3+} , совпадающие со спектрами их ФЛ, азотная компонента отсутствует. Показано, что интенсивность сонотриболюминесценции суспензий $Tb(acac)_3 \cdot H_2O$ более чем в 400 раз выше солюминесценции водных растворов солей тербия. Возбуждение свечения Tb^{3+} при ультразвуковой обработке водных суспензий происходит в результате рекомбинации зарядов в кристаллах, наэлектризованных при их высокоскоростных столкновениях.

- Предложен новый метод возбуждения триболюминесценции непосредственным воздействием торца ультразвукового облучателя на кристаллы, увеличивающий интенсивность более чем на порядок по сравнению с интенсивностью при растирании кристаллов.

- Разработаны реактор для осуществления ультразвуковой обработки растворов и суспензий в жидкостях со спектрально-люминесцентным контролем, макет триболюминесцентного газоанализатора и предложена методика определения индивидуальных газов в газовой смеси на основе регистрации спектра свечения. Установки и методика защищены патентами РФ.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Sharipov, G.L. Triboluminescence of inorganic lanthanide salts / Sharipov G.L., **Tukhbatullin A.A.** In D.O. Olawale, O. O. I. Okoli, R. S. Fontenot, W. A. Hollerman (eds.), Triboluminescences: theory, synthesis, and application, pp. 273-303. Springer, Switzerland, 2016.

2. Tukhbatullin, A.A. Mechanoluminescence of samarium (III) sulfate crystals activated by ultrasound / **A.A. Tukhbatullin**, G.L. Sharipov – DOI 10.1016/j.optmat.2023.114253 // Optical Materials. – 2023. – V. 143. – 114253.

3. Tukhbatullin, A.A. Sonotriboluminescence of aqueous suspensions of ZnS and $\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystals / **A.A. Tukhbatullin**, G.L. Sharipov – DOI 10.1016/j.jlumin.2022.119389 // Journal of Luminescence.– 2022. – V. 252. – 119389.
4. Tukhbatullin, A.A. Luminescence of aromatic compounds during ultrasonic treatment of $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3$ suspension in commercial gasoline / **A.A. Tukhbatullin**, G.L. Sharipov – DOI 10.1177/00037028221098442 // Applied Spectroscopy. – 2022. – V. 76 – P. 1216-1221.
5. Tukhbatullin, A.A. Photoluminescence and mechanoluminescence of solid-state zirconocene dichlorides / **A.A. Tukhbatullin**, P.V. Kovyazin, G.L. Sharipov, L.V. Parfenova, P.V. Ivchenko, I.E. Nifant'ev – DOI 10.1002/bio.4020 // Luminescence. – 2021. V. 36. – P. 943-950.
6. Tukhbatullin, A.A. Triboluminescence of trans-stilbene, p-terphenyl and polycyclic aromatic hydrocarbons / **A.A. Tukhbatullin**, G.L. Sharipov – DOI 10.1016/j.optmat.2020.110402 // Optical Materials. – 2020. – V. 109. – 110402.
7. Tukhbatullin, A.A. Luminescence of aromatic hydrocarbon molecules in the sonication of terbium sulfate suspensions / **A.A. Tukhbatullin**, G.L. Sharipov, N.F. Burangulova, A.G. Mustafin – DOI 10.1016/j.ultsonch.2018.09.026 // Ultrasonics Sonochemistry. – 2019. – V.50. – P. 251-254.
8. Tukhbatullin, A.A. Scintillation activation of luminescence of terbium sulfate suspensions in aromatic hydrocarbons under sonication / **A.A. Tukhbatullin**, G.L. Sharipov, N. F. Burangulova – DOI 10.1016/j.molliq.2019.110973 // Journal of Molecular Liquids. – 2019. – V. 289. – 110973.
9. Sharipov, G. L. Triboluminescence of tris (2, 2'-bipyridyl) ruthenium (II) dichloride hexahydrate / G.L. Sharipov, **A.A. Tukhbatullin** – DOI 10.1016/j.jlumin.2019.116691 // Journal of Luminescence. – 2019. – V. 215. – 116691.
10. Tukhbatullin, A.A. Mechanoluminescence of Ce/Tb inorganic salts in methane–acetylene mixtures with inert gases / **A.A. Tukhbatullin**, G.L. Sharipov, A.A. Galina – DOI 10.1002/bio.3533 // Luminescence. – 2018. – V. 33. – P. 1180-1184.
11. Tukhbatullin, A.A. Luminescence of reaction products of mechanochemical decomposition for some gaseous hydrocarbons C_xH_y during tribodestruction of cerium and terbium salts / **A.A. Tukhbatullin**, G.L. Sharipov, D.N. Gerasimov – DOI 10.1016/j.jlumin.2018.01.038 // Journal of Luminescence. – 2018. – V. 197. – P. 335-338.
12. Sharipov, G.L. Quenching of the electronically excited N_2 molecules and $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ions by polyatomic sulfur-containing gases upon triboluminescence of inorganic lanthanide salts / G.L. Sharipov, **A.A. Tukhbatullin**, A.R. Bagautdinova – DOI 10.1002/bio.3258 // Luminescence. – 2017. – V. 32. – P. 824-828.
13. Sharipov, G.L. The $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ isotope effect in crystalline lanthanide sulfates at photo-, radio-, and triboluminescence / G.L. Sharipov, **A.A. Tukhbatullin**, E.S. Mescheryakova – DOI 10.1016/j.optmat.2015.12.010 // Optical Materials. – 2016. – V. 52. – P. 44-48.

14. Tukhbatullin, A.A. New triboluminescence emitters of inorganic lanthanide salts in CH₄ and C₂H₂ atmosphere / **A.A. Tukhbatullin**, G.L. Sharipov, A.R. Bagautdinova – DOI 10.1016/j.jlumin.2016.01.017 // Journal of Luminescence. – 2016. – V. 173. – P. 127-129
15. Tukhbatullin, A.A. The effect of fullerenes C₆₀ and C₇₀ on the photo- and triboluminescence of terbium sulphate crystalhydrate in the solid phase / **A.A. Tukhbatullin**, G.L. Sharipov, A.R. Bagautdinova – DOI 10.1039/C5RA28067B // RSC Advances. – 2016. – V. 6. – P. 26531-26534.
16. Tukhbatullin, A.A. Sharipov G.L. Thermoluminescence of uranyl salts under mechano-destructio / **A.A. Tukhbatullin**, G.L. Sharipov – DOI 10.1016/j.phpro.2015.10.003 // Physics Procedia. – 2015. – V. 76. – P. 11-15.
17. Шарипов, Г.Л. Триболоминесценция η⁵-комплексов циркония / Г.Л. Шарипов, **А.А. Тухбатуллин**, П.В. Ковязин, Л.В. Парфенова, П.В. Ивченко, И.Э. Нифантьев – DOI 10.1007/s11172-015-1224-8 // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2015. – № 12. – С. 2776-2779.
18. Sharipov, G.L. Luminescence of OD radical as an evidence for destruction of the deuterated terbium sulfate crystal hydrate / G.L. Sharipov, **A.A. Tukhbatullin**, A.M. Abdrakhmanov, M.R. Muftakhutdinov – DOI 10.1016/j.jlumin.2013.11.086 // Journal of Luminescence. – 2014. – V. 148. – P. 79-81.
19. Тухбатуллин, А.А. Механолюминесценция сульфатов тербия и церия в атмосфере благородных газов / **А.А. Тухбатуллин**, Г.Л. Шарипов, А.М. Абдрахманов, М.Р. Муфтахутдинов – DOI 10.1134/S0030400X14050270 // Оптика и спектроскопия. – 2014. – Т. 116, № 5. – С. 747-750.
20. Шарипов, Г.Л. Тушение трибо- и фотолуминесценции в смеси кристаллов Tb₂(SO₄)₃·8H₂O и NaNO₂ / Г.Л. Шарипов, **А.А. Тухбатуллин**, А.М. Абдрахманов, М.Р. Муфтахутдинов – DOI 10.1134/S1063784213100228 // Журнал технической физики. – 2013. Т. 83, №.10 – С. 128-131.
21. Sharipov, G.L. Detection of OH radical and O atom during triboluminescence of hydrated cerium/terbium sulfates / G.L. Sharipov, **A.A. Tukhbatullin**, A.M. Abdrakhmanov – DOI 10.1016/j.jlumin.2011.08.010 // Journal of Luminescence. – 2012. – V. 132. – P. 175-177.
22. Шарипов, Г.Л. Триболоминесценция кристаллов и суспензий неорганических солей лантанидов / Г.Л. Шарипов, **А.А. Тухбатуллин**, А.М. Абдрахманов – DOI 10.1134/S2070205111010175 // Физикохимия поверхности и Защита материалов. – 2011 – Т. 47, № 1. – С. 16-22.
23. Шарипов, Г.Л. Сонотриболоминесценция суспензий кристаллов соединений трехвалентного тербия / Г.Л. Шарипов, А.М. Абдрахманов, **А.А. Тухбатуллин** – DOI 10.1134/S1063785009050204 // Письма в Журнал технической физики. – 2009. – Т. 35, №. 10. – С. 25-33.
24. Тухбатуллин, А.А. Триболоминесценция трифенилена / Тухбатуллин А.А., Шарипов Г.Л. – DOI 10.33184/bulletin-bsu-2021.3.8 // Вестник Башкирского университета. – 2021. – Т. 26, № 3. – С. 591-596.

25. Тухбатуллин, А.А. Люминесценция во время сонолиза газонасыщенных суспензий сульфатов лантанидов в п-ксилоле при 22 и 44 кГц / **А.А. Тухбатуллин**, А.М. Абдрахманов, Г.Л. Шарипов – DOI 10.33184/bulletin-bsu-2019.4.17 // Вестник Башкирского университета. – 2019. – Т. 24, №. 4. – С. 865-871.

26. Тухбатуллин, А.А. Механолюминесценция сульфата церия в атмосфере смеси O_2 с благородными газами / **А.А. Тухбатуллин**, Г.Л. Шарипов, А.А. Галина, А.Г. Мустафин // Вестник Башкирского университета. – 2018. – Т. 23, № 4. – С. 1063-1067.

27. Шарипов, Г.Л. Триболюминесцентные сенсоры ударов и разломов / Г.Л. Шарипов, **А.А. Тухбатуллин** // Известия Уфимского научного центра РАН. – 2017. – №. 4. – С. 17-20.

28. Тухбатуллин, А.А. Триболюминесценция сульфатов лантанидов / **А.А. Тухбатуллин**, Г.Л. Шарипов, М.Р. Муфтахутдинов // Известия Уфимского научного центра РАН. – 2013. – № 4. – С. 16-22.

29. Шарипов, Г.Л. Влияние газов и добавок на триболюминесценцию сульфата тербия / Г.Л. Шарипов, **А.А. Тухбатуллин**, А.М. Абдрахманов, М.Р. Муфтахутдинов // Вестник Башкирского университета. – 2011. – Т. 16, № 3. – С. 658-661.

30. Tukhbatullin, A. Triboluminescence of $Tb_2(SO_4)_3$ and $Ce_2(SO_4)_3$ in a three-component mixture of monatomic gases / **A. Tukhbatullin**, G. Sharipov, A. Abdrakhmanov – DOI 10.24412/3162-2364-2021-82-2-61-63 // Sciences of Europe. – 2021. – № 82, V. 2.– P. 61-63.

31. Патент РФ №2759428, МПК В01J19/10. Лабораторный реактор для ультразвуковой обработки с регистрацией люминесценции в растворах и суспензиях / Г.Л. Шарипов, **А.А. Тухбатуллин**, А.М. Абдрахманов, Б.М. Гареев; заявитель и патентообладатель ФГБУН ИНК РАН № 2020113854; заявлен. 03.04.2020; опубл. 12.11.2021, Бюл. № 32.

32. Патент РФ № 2639580, МПК G01N 21/62. Способ определения углеводородных газов в газовых смесях / Г.Л. Шарипов, **А.А. Тухбатуллин**, А.Р. Багаутдинова, У.М. Джемилев; заявитель и патентообладатель ФГБУН ИНК РАН №2016130530; заявлен. 25.07.2016; опубл. 21.12.2017, Бюл. № 36.

33. Патент РФ №2460061, МПК G01N 21/70. Способ определения состава газовой смеси / Г.Л. Шарипов, **А.А. Тухбатуллин**, А.М. Абдрахманов, У.М. Джемилев; заявитель и патентообладатель ИНК РАН №2011121796/04; заявлен. 30.05.2011; опубл. 27.08.2012, Бюл. № 24.

Автор выражает искреннюю благодарность и глубокую признательность своему Учителю д.х.н., профессору Шарипову Глюсу Лябибовичу за постоянную помощь и консультацию на всех этапах работы. Автор благодарен к.ф.-м.н. Абдрахманову Айрату Маратовичу за помощь при проведении экспериментальных работ и коллективу лаборатории химии высоких энергий и катализа за помощь при обсуждении полученных результатов. Выражает благодарность заведующему кафедрой ИТФ МЭИ к.ф.-м.н., доц. Герасимову Денису Николаевичу за помощь в проведении расчетов и обсуждении полученных результатов; заведующей лабораторией органического синтеза ИНК УФИЦ РАН, д.х.н., доц. Парфеновой Людмиле Вячеславовне, к.х.н. Ковязину Павлу Викторовичу, заведующему лабораторией металлоорганического катализа ИНХС РАН д.х.н., профессору Нифантьеву Илье Эдуардовичу и д.х.н. Ивченко Павлу Васильевичу за помощь и полезные консультации при проведении экспериментов, плодотворное сотрудничество и предоставления ряда комплексов цирконоцена для исследований

