

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Уфимский федеральный исследовательский центр
Российской академии наук (УФИЦ РАН)
Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН)

На правах рукописи



Тухбатуллин Адис Анисович

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

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:
доктор химических наук, профессор
Шарипов Глюс Лябибович

Уфа – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1 Триболоминесценция органических веществ	14
1.1.1 Триболоминесценция кристаллов сахара	14
1.1.2 Триболоминесценция ароматических соединений.....	19
1.1.3 Триболоминесценция комплексов лантанидов с органическими лигандами.....	25
1.2 Триболоминесценция неорганических веществ	32
1.2.1 Триболоминесценция оксидов, солей щелочных, щелочноземельных и d-элементов	32
1.2.2 Триболоминесценция солей f-элементов	35
1.2.3 Триболоминесценция кристаллофосфоров легированных ионами d и f элементов	38
1.3 Газовая компонента триболоминесценции	45
1.3.1 Азотная компонента спектров триболоминесценции твердотельных веществ	45
1.3.2 Триболоминесценция твердотельных веществ в атмосфере благородных газов	51
1.3.3 Триболоминесценция твердотельных веществ в атмосфере многоатомных газов.....	56
1.3.4 Триболоминесценция в атмосфере углеводородных газов	60
1.4 Триболоминесценция, индуцированная ультразвуковым воздействием. 64	
1.5 Заключение к литературному обзору.....	74
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	76
2.1 Исходные реактивы и растворители их очистка.....	76
2.2 Установки для возбуждения фото-, механо-, радио-, соно- и сонтриболоминесценции	77
2.3 Оборудование для регистрации световых потоков и спектров люминесценции/поглощения	81

2.4	Дополнительное оборудование и другие методы физико-химического анализа.....	82
2.5	Обработка спектров, расчета квантового выхода люминесценции и методика построения зависимостей интенсивности свечения.....	84
Глава 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....		85
3.1	Люминесценция неорганических солей f – элементов при механическом воздействии.....	85
3.1.1	Люминесценция кристаллогидратов хлоридов, карбонатов, сульфатов лантанидов	85
3.1.2	Люминесценция кристаллогидратов нитрата и перхлората уранила	94
3.1.3	Изотопный эффект при фото-, радио- и триболоминесценции $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при замене кристаллизационной H_2O на D_2O	97
3.1.4	Влияние твердотельных добавок на спектры и интенсивности фотолюминесценции/триболоминесценции сульфатов лантанидов	106
3.2	Триболоминесценция полиядерных ароматических углеводородов и металлоорганических соединений.....	113
3.2.1	Триболоминесценция полициклических ароматических углеводородов с изолированными и конденсированными бензольными кольцами.....	114
3.2.2	Фото- и триболоминесценция η^5 – комплексов металлов (Ti, Zr, Hf) ..	125
3.2.3	Триболоминесценция комплекса $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	134
3.3	Триболоминесценция органических/неорганических соединений в атмосфере различных газов.....	140
3.3.1	Триболоминесценция кристаллов органических, неорганических и металлоорганических веществ в атмосфере благородных газов	141
3.3.2	Триболоминесценция кристаллогидратов неорганических солей лантанидов в атмосфере CO_2 , SO_2 , SF_6	147
3.3.3	Регистрация светоизлучающих продуктов разложения кристаллизационной воды и молекулярного кислорода (OH/OD радикалы и атом O) образующихся во время деструкции $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере Ar и O_2	156

3.3.4 Люминесценция продуктов реакций механохимического разложения метана, этана, этилена, ацетилена, пропана и бутана при механовоздействии на кристаллы солей лантанидов в атмосфере углеводородных газов	161
3.3.5 Расчет температуры трибоплазмы и определение характеристик излучающей среды во время триболюминесценции солей лантанидов в атмосфере углеводородных газов.....	168
3.3.6 Триболюминесценция неорганических солей церия, европия и тербия в смеси He, Ne, Ar, Xe, Kr с O ₂ и углеводородными газами.....	174
3.4 Сонотриболюминесценция органических и неорганических суспензий ..	182
3.4.1 Сонотриболюминесценция суспензий неорганических солей лантанидов в алканах.....	183
3.4.2 Сонотриболюминесценция суспензий кристаллов сульфатов лантанидов в ароматических углеводородах	189
3.4.3 Сцинтилляционная активация свечения суспензий сульфата тербия в бензоле, толуоле и п-ксилоле.....	198
3.4.4 Регистрация свечения молекул ароматических углеводородов во время ультразвукового воздействия на суспензии кристаллов Tb ₂ (SO ₄) ₃ в бензине	207
3.4.5 Сонотриболюминесценция водной суспензии ZnS и Tb(acac) ₃ ·H ₂ O.....	216
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	228
ВЫВОДЫ	229
Список сокращений и условных обозначений.....	233
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	234
Приложение 1	314
Приложение 2	319

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. Триболоминесценция (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. Триболоминесцентный 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 свечение 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 триболоминесценция комплексных органических соединений лантанидов, для которых характерны высокие выходы свечения. Вместе с тем ранее нами было показано, 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. 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 радиолоуминесценции (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 триболюминесценции 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, CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10}) 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-, триболоминесценции при замене H₂O/D₂O в кристаллогидратах сульфатов лантанидов.

Проведено систематическое исследование сонотриболоминесценции 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 конструктивных 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 триболоминесценцией, высокой чувствительностью к наличию газов в окружающей кристаллы атмосфере, пригодные для использования в качестве твердотельной основы суспензий для сонотриболоминесценции.
- Спектры газовой компоненты триболоминесценции подобранных соединений лантанидов в атмосфере одноатомных (He, Ne, Ar, Kr, Xe) и многоатомных (природный газ, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀) газов
- Идентификация новых эмиттеров триболоминесценции соединений лантанидов, возникающих в атмосфере благородных и углеводородных газов.
- Регистрация спектров триболоминесценции полициклических ароматических углеводородов, металлоорганических комплексов Zr и Ru в атмосфере одноатомных и многоатомных газов с идентификацией эмиттеров и выявлением тушащего/активирующего действия на свечения газообразных добавок.
- Установление механизма возбуждения молекул ароматических углеводородов при сонотриболоминесценции суспензий соединений лантанидов в этих растворителях на основе сравнительного исследования сонотриболоминесценции, радиoluminesценции и фотoluminesценции суспензий с сцинтилляционной добавкой.
- Идентификация эмиттеров сонотриболоминесценции суспензий кристаллов Tb₂(SO₄)₃, Tb(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 молодёжной научной конференции «Мавлютовские чтения» (Уфа, 2009, 2011); Втором Всероссийском семинаре «Физикохимия поверхностей и наноразмерных систем» (Москва, 2010); Всероссийской научной молодёжной 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 молодёжной 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 молодёжной 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.

Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Триболоминесценция органических веществ

Среди триболоминесцентных веществ, кристаллы органических соединений, благодаря их хорошим люминесцентным свойствам [1-3], в настоящее время широко рассматриваются в качестве люминесцентных материалов, используемых для выявления начала трещинообразования, деструкции различных конструкционных объектов [4, 5]. Спектры ТЛ органических веществ могут содержать газовую и твердотельную компоненту. Например, в спектрах ТЛ большинства ароматических соединений наблюдается преимущественно твердотельная компонента, то есть собственная люминесценция кристаллов [1]. Обычно эти соединения обладают высокими квантовыми выходами свечения, особенно ароматические углеводороды с конденсированным или изолированными бензольными кольцами [6]. Усложнение структуры, присоединения различных молекул к простой или полиядерной ароматической молекуле приводит к заметному изменению положения максимума в спектрах люминесценции и ее интенсивности. Такие характеристики позволяют изготовить триболоминесцентный детектор деструкции с люминесценцией в различных областях спектра. Ниже представлен более детальный обзор по ТЛ органических веществ.

1.1.1 Триболоминесценция кристаллов сахара

Кристаллы сахара являются одним из самых распространённых пищевых продуктов, которые научились добывать с давних времен из сахарного тростника [7]. Соответственно были изучены его различные химические и физические свойства и кристаллы сахара явились впервые упомянутым в научной литературе триболоминесцентным материалом [8]. В 1605 году Фрэнсис Бэкон заметил свечение во время раскалывания кусков сахара и описал свое наблюдение в книге «успехи в учении» [9]. В дальнейшем о яркой люминесценции во время разрушения твердого сахара в вакууме упоминается в работах Бойля в 1664 году

[10, 11]. Имхоф [12] в своей работе экспериментально исследовал влияние окружающей температуры на ТЛ кристаллов сахара и обнаружил, что интенсивность свечения во время деструкции уменьшалась с увеличением температуры.

Отметим, что этот период исследований заключался в визуальном наблюдении триболюминесценции материалов. Только в 1898 г. проф. Бурк одним из первых предпринял попытку зарегистрировать спектр ТЛ сахара [8]. Свечение необходимо было регистрировать в ходе удара молотком по вращающемуся цилиндру, на котором располагался кристалл сахара. Однако в результате быстрого разрушения кристаллов спектр не удавалось сфотографировать на фотопластинку. В ходе наблюдения свечения через спектроскоп было обнаружено, что в основном преобладает люминесценция в коротковолновой области, на длинах волн ниже 486 нм. Это доказывало не тепловой характер свечения ТЛ сахара. Впервые спектр ТЛ кристаллов сахара был зарегистрирован Лонгчамбоном [13, 14]. Для получения спектра с помощью фотопластинки он использовал порядка 5 кг сахара и четырехчасовую экспозицию. Путем сравнения спектра ТЛ со спектром газового разряда было установлено, что триболюминесценция сахара состоит из линий молекулярного азота. Интенсивность ТЛ увеличивалась с уменьшением давления воздуха, достигая максимума при 40 торр и 1 торр. В работах [15, 16] было показано, что ТЛ сахара обусловлена только свечением газов в разряде, возникающем между свежееобразованными поверхностями кристаллов, в том числе во время их резкого охлаждения и последующего нагревания до температуры жидкого азота. Далее в [17] авторами было обнаружено, что при упругой и пластической деформации кристаллов сахара триболюминесценция не возникает. Свечение наблюдалось только при раскалывании. Цинк и соавторы [11] показали, что при удалении адсорбированного азота в вакууме и последующего механовоздействия в атмосфере аргона свечение исчезало, что явилось дополнительным доказательством газоразрядного механизма ТЛ кристаллов. В этих работах также с помощью монохроматора и фотоэлектронного умножителя были

зарегистрированы спектры ТЛ моно- и олигосахаридов. Показано, что ТЛ возникает во время механического воздействия на d-глюкозу, лактозу, мальтозу, рамнозу и сахарозу, в случае целлобиозы, фруктозы, фукозы и маннозы ТЛ отсутствовала. Для всех изученных триболоминесцентных кристаллов, несмотря на низкое разрешение спектрометра, были зарегистрированы шесть основных линий молекулярного азота (Рисунок 1.1 [11]).

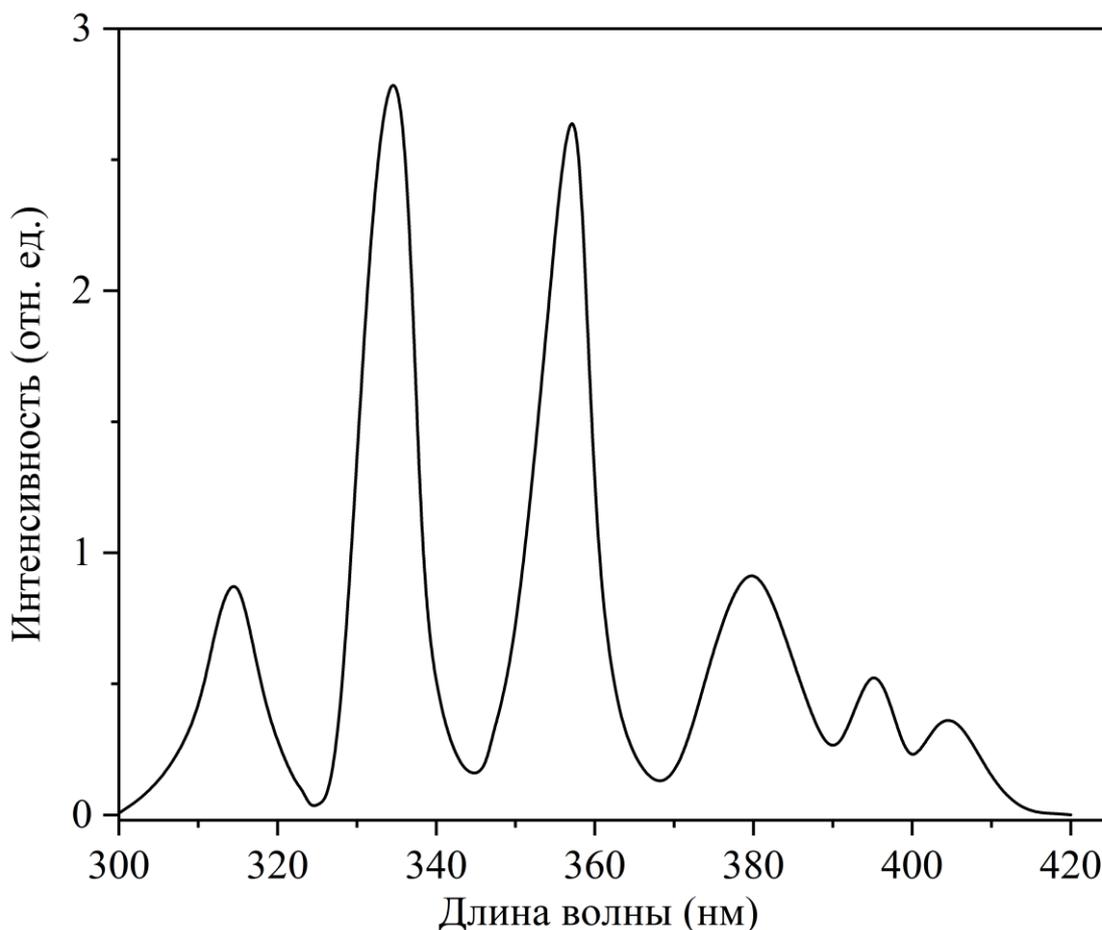


Рисунок 1.1 – Спектр ТЛ кристаллов сахара [11]

Более детальные исследования ТЛ сахарозы были проведены проф. Чандрой и соавторами [18]. В ходе экспериментов при импульсном возбуждении ТЛ кристаллов сахара (скорость удара при этом достигало до 100 см/с) зарегистрирована кинетика затухания свечения. Было обнаружено, что время затухания свечения варьировалось от 0.9 до 1.1 мс при разных скоростях механовоздействия на кристаллы [19, 20]. Используя метод импульсного возбуждения, была обнаружена также ТЛ и некоторых других твердотельных

веществ [21]. Основным выводом этих работ явилось то, что интенсивность свечения сильно зависела от скорости механического воздействия. Интенсивность ТЛ монотонно увеличивалась при повышении скорости воздействия, достигая максимума при высоких скоростях. Также было обнаружено, что интенсивность свечения ТЛ выше для тех кристаллических материалов (особенно, таких как сахар), у которых небольшое значение предела прочности [22]. В работе [23] авторы методом трехточечного изгиба в вакууме обнаружили эмиссию электронов и положительных ионов при разрушении монокристаллической сахарозы, что свидетельствовало о возникновении газового разряда в вершинах трещин в ходе деструкции кристаллов, также были обсуждены основные источники возникновения и разделения зарядов, вызванного механическим воздействием. В [24] авторы исследовали ТЛ аморфного и кристаллического сахара при возбуждении методом лазерно-индуцированной ударной волны. Показано, что при данном способе возбуждения интенсивность ТЛ сахара в 100 тысяч раз выше, чем интенсивность при обычном растирании кристаллов. К тому же удалось зарегистрировать ТЛ аморфного сахара (ранее не было зарегистрирована при обычной деструкции), интенсивностью не уступающей ТЛ кристаллического сахара. На основе экспериментальных результатов, демонстрирующих динамическое поведение разрушения и совместной ТЛ сахара, были обсуждены механизмы ТЛ кристаллов сахара. Так, был предложен новый механизм для объяснения ТЛ аморфного сахара, вызванной быстрым воздействием лазерного удара, который приводит к деформационной люминесценции при электронно-дырочной рекомбинации носителей зарядов. Таким образом, метод ударных волн можно использовать как новый способ исследования природы возникновения ТЛ материалов.

Разрядный механизм возникновения ТЛ сахарозы также обсуждался в [25]. При разрушении кристаллов сахара возникали интенсивные световые импульсы (длительностью ~ 10 нс) в трещинах, который был вызван последовательностью газовых микрозарядов. Световые импульсы регистрировались в основном в УФ и видимой области спектра ТЛ и в ИК области непосредственно после

механовоздействия. Данную характеристику ТЛ можно использовать для определения распространения трещины в материалах. В 2014 г. японские ученые [26] при разрушении кристаллического сахара в вакууме обнаружили рентгеновское излучение. Импульсы с максимальной энергией 250 кэВ и пиковой энергией 5 кэВ испускались в течение 4 мкс в ходе разрушения кристаллического сахара при давлении 1 Па. Также кристаллы сахара предлагалось использовать для визуализации распределения механических напряжений [27]. В [22] было показано, что при статической нагрузке на кристаллы сахара во время небольшой нагрузки ТЛ отсутствует, триболюминесцентный импульс возникал при увеличении силы нагрузки. Полученные результаты предлагалось использовать при разработке различных сенсоров давления и повреждений. Недавно группа авторов опубликовала работу [28] по ТЛ кристаллов сахара, где были рассмотрены люминесцентные свойства при различных способах механической обработки. ТЛ регистрировали в ходе статической нагрузки, импульсным способом возбуждения. Было показано, что при статической нагрузке количество триболюминесцентных импульсов линейно увеличивается с увеличением приложенного воздействия. При импульсном способе действия на кристаллы, интенсивность ТЛ линейно возрастает в зависимости от времени деструкции, достигает насыщения и убывает со временем. Свечение затухало с увеличением скорости удара и возрастало с увеличением толщины кристаллов сахара. Обнаружено, что интенсивность ТЛ сахара уменьшается с ростом температуры. При небольших ударных воздействиях на кристаллы сахара наблюдалось быстрая и медленная составляющая затухания свечения, тогда как при высоких ударных воздействиях регистрировалась только быстрая составляющая затухания. Обнаружено, что общая интенсивность ТЛ сахара зависит от объема кристаллов.

Таким образом, кристаллический сахар продолжает оставаться «настольным» материалом для исследования ТЛ, а также настройки регистрирующего оборудования, выявления механизма возникновения свечения при деструкции твердотельных материалов.

1.1.2 Триболюминесценция ароматических соединений

В отличие от сахарозы и других «разрядных» кристаллов, ТЛ ароматических соединений может быть обусловлена люминесценцией самой молекулы, соответствующей переходам как из синглетного, так и триплетного состояния. То есть, в данном случае ТЛ условно можно разделить на механофлуоресценцию и механофосфоресценцию. Отметим, что ароматические соединения известны своими хорошими фотолюминесцентными свойствами из-за особой молекулярной структуры [6]. Благодаря таким люминесцентным характеристикам, эти соединения обладают огромным потенциалом и широко рассматриваются в качестве триболюминесцентных материалов для практических приложений [4, 29-31].

В настоящее время опубликовано большое количество работ, посвященных ТЛ ароматических углеводородов. В 70-х гг. 20 века заметный вклад в исследования ТЛ ароматических соединений внес проф. Цинк с соавторами. В [32] сообщили о наблюдении триболюминесценции гексафенилкарбодифосфорана. Спектр ТЛ не изменялся в атмосфере благородных газов, что свидетельствовало о возникновении свечения в результате возбуждения именно молекул основного вещества, а не электрического разряда в газовой фазе. При этом интенсивность ТЛ постепенно уменьшалась по мере измельчения кристаллов до порошкообразного состояния. Также ТЛ наблюдалась или отсутствовала в зависимости от упаковки в кристаллической решетке, что было связано с симметричностью кристаллов и пьезоэлектрическим эффектом [32-34]. Например, свечение N_2 возникало только во время деструкции не симметричных кристаллов. Для кристаллов с полярной пространственной группой ТЛ возбуждалась при их разрушении с образованием новых, заряженных плоскостей (поверхностей). Также показано, что примеси в кристаллах могут сильно изменить локальную симметрию, создавая новые центры свечения. В [35] авторы сообщили об обнаружении ТЛ кумарина, первом примере механофлуоресценции (π , π^* переход). ТЛ наблюдалось в ходе термического удара, а также резком охлаждении кристаллов в жидком азоте. Также были получены интересные

результаты по ТЛ кристаллов фталевого ангидрида, ФЛ которого при комнатной температуре не наблюдается [36], и, в отличие от ТЛ регистрируется только при температуре жидкого азота. В [37, 38] были проведены детальные исследования ТЛ нескольких ароматических соединений, обсуждена взаимосвязь между спектрами ТЛ и ФЛ. Например, в замещенных производных фенола, таких как резорцин, *m*-аминофенол и *n*-анизидин, спектры и относительные интенсивности ТЛ полностью совпадают с этими характеристиками при ФЛ, что указывало на механофлуоресценцию. В 1983 г. Новак и соавторы сообщил о триболоминесценции флуоресцентных молекул *N*-изопропилкарбазола [39]. Свечение кристаллов можно было наблюдать невооруженным глазом в при дневном свете, в результате электронного возбуждения молекул при механовоздействии. Авторы, также предположили, что свечение возникает на поверхности кристаллов за счет пирозлектрического эффекта [39]. В продолжение этих работ, была исследована ТЛ ряда структурно родственных молекул карбазола [40]. Обнаружено, что ТЛ обладают материалы кристаллизованные в нецентросимметричных пространственных группах, тогда как соединения кристаллизованные в симметричных пространственных группах, не проявляли ТЛ. Таким образом, было показано, что кристаллическая структура является основным фактором, влияющим на ТЛ свойства твердотельных веществ.

Помимо вышеупомянутых примеров, в литературе также сообщали о ТЛ ароматических соединений, спектры которой совпадали со спектрами их фосфоресценции. Например, в [37] авторами была обнаружена ТЛ соединений гексафенилкарбодифосфорана и *N*-ацетилантраниловой кислоты, спектры которых совпадали с со спектрами фосфоресценции. Интересные результаты были получены при исследовании ТЛ смеси фенантрен/тетрахлорфталевый ангидрида в соотношении 1 к 1. В ходе механовоздействия на эту смесь наблюдалась механофосфоресценция, возникающая в результате переноса заряда [37]. Механофосфоресценция была обнаружена также для 2-(9Н-карбазол-9-ил)-9Н ксантен-9-он [41]. Следует отметить, что в большинстве случаев фосфоресценция органических соединений при комнатной температуре

практически не наблюдается из-за запрещенного по спине перехода между основными и триплетными возбужденными состояниями. Поэтому в спектрах ТЛ таких соединений часто наблюдается совместная флуоресценция и фосфоресценция [32, 36]. Например в [42] наблюдалась ТЛ 2-([1, 1': 3', 1''-терфенил] -5'-ил) -4,4,5,5-тетраметил -1,3,2-диоксаборолана, состоящая из флуоресценции и фосфоресценции, которая не наблюдается во время фотовозбуждения. Фосфоресценция возникала в результате межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействия в объеме кристалла, которая в отличие от фотовозбуждения, многократно усиливается при механическом воздействии, что приводит к более эффективному интеркомбинационному переходу из синглетного в триплетное состояние. Совместное механофлуоресценция и механофосфоресценция ароматических соединений была обнаружена в ряде других работ [41-44]. В [45] группа ученых сообщили о производном карбазола 2-(9*H*-карбазол-9-ил)этанола обладающем ТЛ и фотоиндуцированной фосфоресценцией при комнатной температуре. Данное соединение при УФ-облучении может образовывать метастабильное состояние со свечением, которое длится несколько секунд после выключения УФ света, и последующим возвращением в исходное состояние. При этом кристалл во время механического воздействия обладал темно-синей люминесценцией, спектр совпадал с его спектром ФЛ. Однако, при отсутствии УФ-облучения ТЛ практически не наблюдалась, что было связано, как было сказано выше, с изменением кристаллической структуры изменяющейся при УФ-облучения.

Большой вклад в исследовании ТЛ ароматических углеводородов сделали Свитинг и соавторы, которые сообщили о серии ТЛ материалов и изучили механизмы возникновения их ТЛ. В работах особое внимание уделялось связи структуры кристаллов с их триболоминесцентными свойствами. Например, в [46] сообщалось о четырех соединениях на основе 9-антрилкарбинола, обладающих ТЛ. Анализ показал, что пространственные группы кристаллов, обладающих ТЛ, были нецентросимметричными, тогда как у центросимметричного кристалла 2-(9-антрил)-2-пропанола ТЛ отсутствовала. В тоже время кристаллы рацемического

1-(9-антрил)-2,2,2-трифторцетана, несмотря на centrosymmetricную структуру, обладали ТЛ. Спектры ТЛ у всех кристаллов совпадали с их спектрами ФЛ. В дальнейшем, продолжив исследования, обнаружили ТЛ 9-антраценкарбоновой кислоты и ее сложных эфиров [47]. Показано, что нецентросимметричные кристаллы ((S)-1-метилпропил-9-антраценкарбоксилат и (1R, 2S, 5R)-ментил-9-антраценкарбоксилат обладали ТЛ, тогда как у (R)-1-фенилэтил-9-антраценкарбоксилата, имеющего нецентросимметричную структуру, ТЛ не наблюдалась. На основе этих работ был сделан вывод, что необходимым, но недостаточным, условием для возникновения ТЛ кристаллов является их нецентросимметричная кристаллическая структура. В тоже время для centrosymmetricных кристаллов основным условием возникновения ТЛ были примеси в кристаллах. Например, коммерческий карбазол и его производные в большинстве случаев содержат трудноудаляемые примеси антрацена. В работах [40, 48] сообщали о ТЛ *N*-изопропилкарбазола с примесями, спектр ТЛ которого содержит полосы антрацена в отличие от его спектра ФЛ, где данные полосы не наблюдаются. Спектр очищенного *N*-изопропилкарбазола, без примесей антрацена, полностью совпадал со спектром ФЛ. Аналогичные спектры ТЛ, совпадающие со спектрами ФЛ были зарегистрированы и для других соединений (*N*-этил-3-винилкарбазола, *N*-изопропил-3-винилкарбазола, 3,9-диэтилкарбазола [40]. Производное карбазола (3,6-дибромкарбазол) было исследовано также в [49]. Обнаружено, что спектр ТЛ содержит две составляющие: слабую флуоресценцию и сильную фосфоресценцию. Авторы объяснили данное наблюдение «эффектом тяжелого атома», вызванного замещенными атомами брома. Кристаллы 3,6-дибромкарбазола имели нецентросимметричную пространственную группу и обладали пьезоэлектрическими свойствами. Такие же пьезоэлектрические свойства характерны для нецентросимметричных кристаллов *N*-фенилзамещенных иминов [50]. Ароматические имины представляют собой стабильные органические соединения с большими дипольными моментами, возникающими из-за сильной электроноакцепторной природы иминовых фрагментов [51]. Также сильные π - π и межмолекулярные взаимодействия в кристаллах, являются одним из

необходимых условий для ТЛ материалов. В [50, 52] был синтезирован ряд соединений с высокими дипольными моментами путем включения электронно-дефицитных фрагментов в N-арильные звенья на основе имидов, которые проявляли интенсивную триболоминесценцию. Синее свечение наблюдалось во время размалывания кристаллов в темноте, интенсивность ТЛ заметно увеличивалась при низких температурах. Спектры ТЛ этих соединений совпадали со спектрами ФЛ. Также следует отметить, что в случае нецентросимметричных кристаллов интенсивность ТЛ увеличивалась в несколько раз [52]. Введение арильной группы в производные фталимида [42] усиливало ФЛ, кроме этого разные доноры электронов обеспечивали разный внутримолекулярный перенос заряда, что позволило управлять положением максимума в спектрах свечения в ходе механического воздействия.

В последнее время некоторые исследователи более детально изучают явление эмиссии ароматических соединений, вызванное агрегацией [53, 54]. Люминесцентные свойства таких материалов усиливаются в твердом состоянии, в том числе и при ТЛ. В 2015 г. проф. С. Ху и соавторы одними из первых обнаружили ТЛ, вызванную агрегацией, кристаллов 10-[4-[4-(9H -карбазол-9-ил)фенил]сульфонил фенил] -10H - фенотиазина, который кристаллизуется в нецентросимметричной пространственной группе [55]. Интенсивную ТЛ проявляли также молекулы 5-[4-(1,2,2-трифенилвинил)фенил]тиофен-2-карбальдегида [56], небольшие молекулы 1,1,2,2-тетракис(4-метоксифенил)этилена [57] с нецентросимметричными пространственными группами. В продолжение этих работ в [58] авторы изучили ряд альдегидов и кетонов на основе тетрафенилэтилена и показали, что для ТЛ материалов на базе таких соединений основным свойством является их нецентросимметричная пространственная группа в кристаллах. Однако, были приведены примеры соединений, обладающих ТЛ, симметричных кристаллов, для которых несвойственно пьезо- или пирозлектрический эффекты: кристаллы 1,1,2,2-тетракис(4-этинилфенил)этена [59], 4'-(дифениламино)-[1,1'-бифенил]-4-карбальдегида [60], 4'-(4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)фенил)-

2,2':6',2''-терпиридина [61] и *n*-фенилкарбазола [62]. В таких соединениях алкиновые фрагменты могут участвовать в сильных межмолекулярных взаимодействиях, в результате происходит локальное разделение зарядов с последующим возбуждением ТЛ. В [56, 58] авторами также были синтезированы два соединения: 3-(1,2,2-трифенилвинил) бензальдегид и 4,4'-(2,2-дифенилэтен-1,1-диил) дибензальдегид, включающих тетрафенилэтен. В данном случае замена альдегидной группы на ацетильную группу или часть тетрафенилэтена флуореном приводила к подавлению ТЛ. В тоже время изменение положения заместителя альдегидной группы с *пара*- на *мета*- или увеличение числа заместителей в 3-(1,2,2-трифенилвинил) бензальдегиде и 4,4'-(2,2-дифенилэтен-1,1-диил) дибензальдегиде не влияло на ТЛ, однако наблюдалось смещение максимума на 20 нм в красную область [58]. Спектры ТЛ этих кристаллов совпадали с их спектрами фотолюминесценции. Оба соединения были стабильными в атмосфере воздуха и сохраняли свои ТЛ свойства достаточно длительное время. Также отметим, что структуры кристаллов имели нецентросимметричную упаковку молекул. Наряду с этим ТЛ была зарегистрирована у распространенных и хорошо известных органических соединений производных диарилборил-фенотиазина [63]. При замене алкенов (C=C) изоэлектронными фрагментами B-N, для которых свойственен сильный внутримолекулярный перенос заряда [64, 65], наблюдалась интенсивная триболоминесценция на воздухе. В [57, 66] авторы обнаружили и исследовали ТЛ, вызванную агрегацией ряда соединений на основе 1,1,2,2-тетраakis(4-метоксифенил)этана с различными пространственными группами. Было предположено, что помимо пьезоэлектрического эффекта, существуют более сильные межмолекулярные взаимодействия (π - π), водородные связи (CН \cdots π и CН \cdots O) в кристаллах стойких к механическому разрушению. Двойная ТЛ, спектр которой состоит из флуоресценции и фосфоресценции была обнаружена во время механовоздействия на нецентросимметричные кристаллы 2-([1,1':3',1''-терфенил]-5'-ил)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан [57]. Отметим, что при комнатной температуре данное соединение не обладало фосфоресценцией. Как заметили

авторы двойная ТЛ возникала только благодаря механическому действию в результате эффективного межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействия, приводящего к интеркомбинационному переносу из синглетного в триплетное состояние. Детальные исследования ТЛ подобных соединений (1,1,2,2-тетраakis(4-этинилфенил)этена [59], производные трифениламина [60], *N*-алкилзамещенные фенотиазины [42]), позволило выявить основные механизмы возникновения ТЛ. Таким образом, в настоящее время ароматические материалы играют значимую роль в создании прорывных люминесцентных технологий. Преимущество таких материалов состоит в том, что эти соединения можно синтезировать с различными молекулярными структурами, позволяющие регулировать триболоминесцентные свойства.

Направленные исследования в этой области позволяют получить ТЛ материалы с ярким свечением, наблюдаемым невооруженным глазом, что позволит детально изучить механизмы возникновения ТЛ и использовать её для прикладных целей, а также расширяет возможности аналитических методов исследования физико-химических особенностей твердотельных органических материалов на основе ароматических соединений.

1.1.3 Триболоминесценция комплексов лантанидов с органическими лигандами

Комплексы редкоземельных элементов – лантанидов(III) привлекают исследователей своими уникальными спектрально-люминесцентными свойствами, такими как индивидуальные узкие полосы свечения, большое время жизни люминесценции и возможные высокие выходы люминесценции [67-70]. Спектры люминесценции большинства ионов трехвалентных лантанидов регистрируются в виде узких интенсивных полос, возникающих в результате $f-f$ переходов (Рисунок 1.2). Однако, ввиду того, что ff – переходы по правилу отбора являются запрещенными, а также имеют низкие молярные коэффициенты экстинкции, люминесценция ионов лантанидов (при прямом фотовозбуждении) достаточно слабая [71]. Одним из перспективных решений по увеличению выхода

свечения является комплексобразование ионов трехвалентных лантанидов с различными органическими лигандами [4, 72]. Для большинства органических лигандов, свойственны большие коэффициенты молярной экстинкции. Лиганды играют роль антенны, благодаря которой поглощенная энергия возбуждающего света полностью передается на уровни энергии иона металла [67, 73]. Люминесцентные материалы на основе координационных соединений редкоземельных элементов Ln(III), являются перспективными кандидатами для практических целей [73-76].

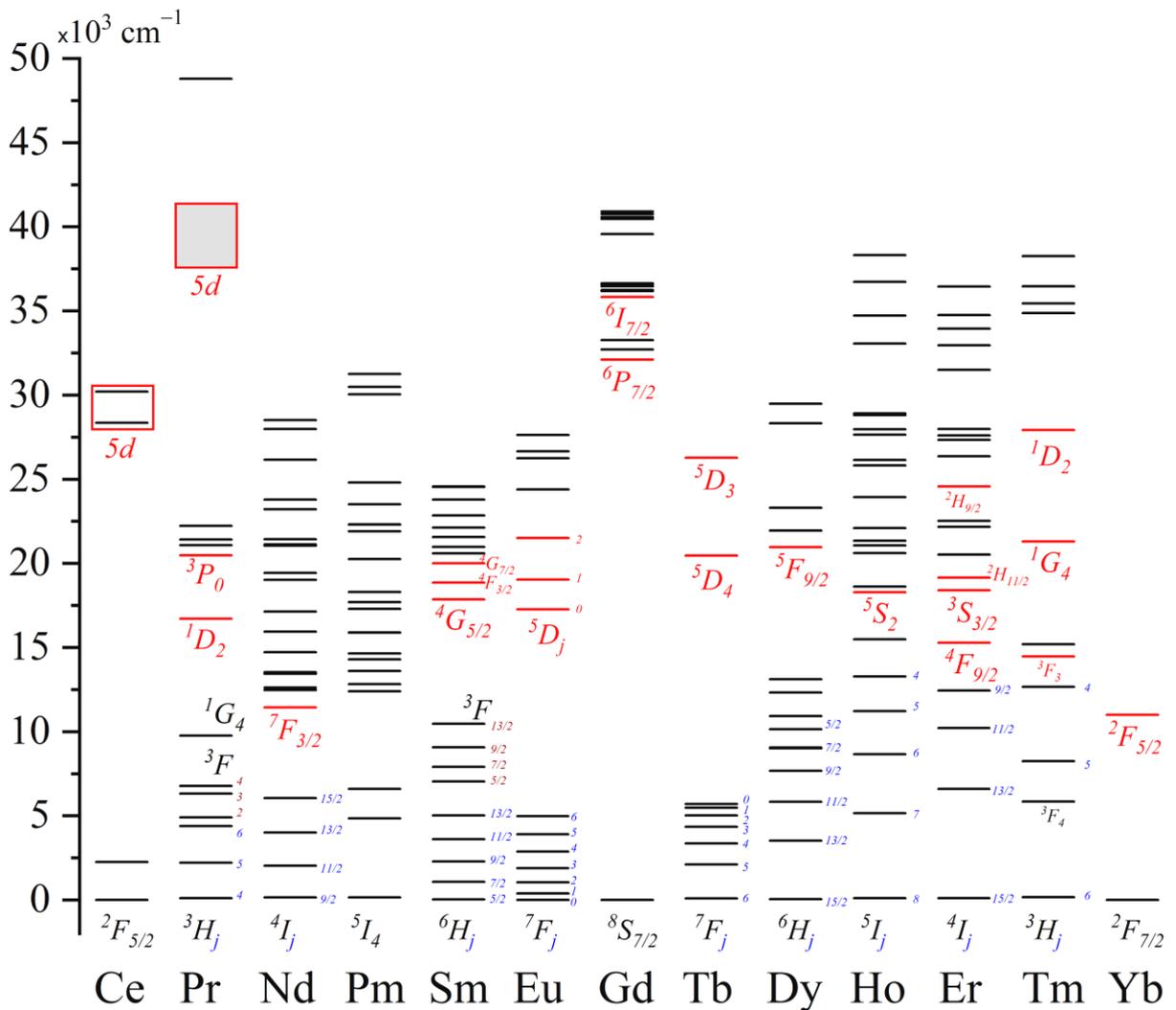


Рисунок 1.2 – Схема энергетических уровней ионов Ln³⁺ [69, 77-81]

Одни из первых примеров ТЛ координационных соединений лантанидов датируются 1966 г., когда были опубликованы работы по триболоминесценции тетракис-дикетонатов европия (EuD₄TEA) [82]. Было показано, что природа

органического противокатиона сильно влияет на выход ТЛ. Спектр ТЛ этих соединений совпадает со спектром ФЛ Eu(III) соответствующим ff -переходам из 5D_1 и 5D_0 уровней на нижние $^7F_{0-4}$ уровни. ТЛ EuD_4TEA происходит в результате возбуждения β -кетоенолятного лиганда с последующим внутримолекулярным переносом энергии на ионы Eu^{3+} . Отметим, что для хелатных комплексов лантанидов, ТЛ была обнаружена преимущественно для соединений содержащих Eu^{3+} и Tb^{3+} . Например, интенсивная ТЛ соединений европия(III) и тербия(III) имеющих centrosymmetric кристаллическую структуру обнаружена в [83], свечение возникало в результате слабых межйонных взаимодействий или между ионами и молекулами в кристаллической решетке с образованием новых заряженных поверхностей при деструкции. Отметим, что в этих работах сообщали в основном о твердотельной компоненте ТЛ (свечение кристалла). В [84] авторы обнаружили совместное свечение иона лантанида и молекулярного азота при механическом растирании ацетиацетонатов лантанидов. Твердотельная ТЛ, совпадающая с ФЛ, наблюдалась только для Tb^{3+} и Eu^{3+} . Авторами сделан вывод, что свечение N_2 возникало за счет разрядов в ходе разрушения кристаллов $\text{Ln}(\text{acac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, тогда как люминесценция ионов Tb^{3+} и Eu^{3+} обусловлена переносом энергии с триплетного уровня лиганда (acacT_1), возбуждаемого УФ излучением газовой (азотной) компоненты спектра ТЛ.

С начала 2000-х годов исследована триболлюминесценция большого количества хелатных комплексов лантанидов [85-88]. Интересные результаты были опубликованы в работе [89], в которой, используя хиральные лиганды $L_{SS}(+)$ -4,5-пиненбипиридин и $L_{RR}(-)$ -4,5-пиненбипиридин, авторы получили два новых комплекса на основе Eu(III) ($\text{Eu}(\text{DBM})_3L_{SS}$ и $\text{Eu}(\text{DBM})_3L_{RR}$, DBM – дибензоилметанат), которые кристаллизуются в хиральной пространственной группе $P2_1$ моноклинной системы (комплексы являются энантиомерами). Обнаружена яркая ТЛ во время механического растирания комплексов, которая может возникать из-за высокой асимметрии кристаллических структур. Триболлюминесценция хелатных комплексов $\text{Eu}(\text{TТА})_3(\text{TPPO})_2$ и $\text{Eu}(\text{TТА})_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})_2$ обусловленная переносом энергии от лиганда к металлу,

обнаружена в [90], предположено, что структурные свойства кристаллов играют важную роль в ТЛ процессе. Хорошие люминесцентные свойства демонстрировала также серия одномерных координационных полимеров $[Ln(hfa)3(Q)]$, где $Ln = Eu, Gd, Tb$ и Lu и $Q = 1,4$ -диацетилбензол, 1,4-диацетоксибензол или 1,4-диметилтерефталат [91]. Все полимеры $Ln(hfa)3(Q)$ проявляли ярко-красную или зеленую люминесценцию, переходы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-4}$ (Eu^{3+}) или ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{6-0}$ (Tb^{3+}). Абсолютные квантовые выходы достигали 51(Eu) и 56(Tb) % для 1,4-диметилтерефталата. Подобные материалы, с интенсивной ТЛ, могут быть использованы при разработке датчиков давления или разрушения. Яркая ТЛ была обнаружена, также для неионных хелатов: (2-теноилтрифторацетонат)₃ 2,2'-бипиридин европия, (2-теноилтрифторацетонат)₃ 4,5-диазафлуорен-9-он европия, (добензоилметанат)₃(4,4'-диметил-2,2'-бипиридинат) европия [92], (бензоилтрифторацетонат)₃ 2,6-бис(7,7-диметил-5,6,7,8-тетрагидро-6,8-метаноизохинолин-3-ил)пиридин] (C_3H_6O) европия [93]. В ходе исследования ТЛ кристаллов европий тетракис(добензоилметид) морфолиния выявлено, что ее интенсивность в 8 раз превышала интенсивность ТЛ тетракис(добензоилметанида) триэтиламмония европия, при этом процесс приготовления и перекристаллизации идентичен для обоих веществ [94]. Для улучшения ТЛ свойств в [95, 96] авторы изучили влияние различных допантов в комплексе EuD_4TEA . Обнаружено, что спектры ТЛ для всех допированных соединений совпадали со спектрами ФЛ и были идентичны спектру ФЛ нелегированного EuD_4TEA . Добавка диметилметилфосфоната увеличила интенсивность ТЛ примерно на 50%, тогда как триэтилфосфинсульфид приводил к тушению свечения при деструкции этих кристаллов. Легирование хелатных комплексов EuD_4TEA диспрозием приводило к росту выхода ТЛ, люминесценция возросла на 80% при концентрации Dy 1 мол % [96]. Еще один пример триболюминесценции комплекса, содержащего Dy^{3+} , был приведен в работе [97], где обнаружено яркое свечение комплексов (3-фенил-4-пропаноил-5-изоксазолон)₃(оксид бис(2-(дифенилфосфино) фенил)эфира диспрозия и (3-фенил-4-пропаноил-5-изоксазолон)₃ (оксид бис(2-(дифенилфосфино)фенил)эфира

тербия, спектры ТЛ при комнатной температуре совпадают со спектрами фотолюминесценции этих кристаллов. Благодаря интенсивной ТЛ и их высокой термической стабильности (до 250 °С), комплексы можно использовать в качестве интеллектуальных оптических датчиков. В 2013 г проф. Фонтенот и соавторы исследовали люминесцентные свойства триэтиламмониевых соединений дибензоилметида Ln [98]. Для всех хелатных комплексов Ln поглощенная лигандами энергия возбуждения в результате внутримолекулярного переноса энергии полностью переходит на уровни иона Ln³⁺, в тоже время для хелатов Ho, Pr, La и Ce люминесценция не наблюдалась. Интенсивная ТЛ зарегистрирована только для Eu а также хелата Sm, интенсивность, которой составляла 2% от интенсивности комплекса европия. В [99] синтезировали новый полифторированный β-дикетонатный лиганд на основе трифенилфосфина и использовали его для построения комплекса на основе Eu³⁺. Синтезированный β-дикетонатный комплекс Eu(III) обладал высоким коэффициентом экстинкции (42500 л·моль⁻¹·см⁻¹ при 350 нм) и квантовым выходом ФЛ ~39%. Данный комплекс проявлял интенсивную ТЛ, наблюдаемую невооружённым глазом при дневном свете. Восемь триболоминесцентных комплексов европия из 11 синтезированных соединений было обнаружено в [100]. Спектры ТЛ и времена затухания были идентичны аналогичным параметрам ФЛ. Кроме того, в спектре ТЛ отсутствовала газовая компонента (свечение N₂), что исключало механизм возбуждения за счет переизлучения молекулярного азота. В связи с этим, для уточнения механизма детально исследовали ТЛ комплексов, имеющих centrosymmetric и noncentrosymmetric кристаллическую структуру. Centrosymmetric Eu(dbm)₄PMP не обладал ТЛ, тогда как noncentrosymmetric Eu(dbm)₄TEA и Eu(dbm)₄TMP показывали интенсивную ТЛ, что свидетельствовало об электризации кристаллического слоя. С другой стороны некоторые комплексы с noncentrosymmetric структурой Eu(fdh)₃phen, Eu(fdh)₃phen и Sm(fdh)₃phen не обладали ТЛ. Отсутствие ТЛ Sm(fdh)₃phen возможно было связано с его низкой квантовой эффективностью. На основе сравнительного изучения был сделан вывод о том, что ТЛ подобных комплексов

может возникать у кристаллов, не обладающие пьезоэлектрическими свойствами. Механизм ТЛ хелатных комплексов лантанидов были исследован в [101-106], где была рассмотрена взаимосвязь между слабыми взаимодействиями, Н-связями и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями в кристаллических структурах, с четко выраженными плоскостями слоев в трехмерном каркасе комплекса с триболоминесцентными свойствами. Рассмотрены структурные особенности и роль плоскостей слоев в кристаллах, по которым легко может происходить разрушение комплексов и что, как следствие, является начальной стадией разрушения кристаллов и возбуждения ТЛ. Введены понятия зоны разрушения и ширины зоны разрушения кристалла при механовоздействии. Зоны разрушения определяются поверхностями слоев. В результате механического воздействия возникает некомпенсированный заряд на поверхностях этих слоев, миграция энергии с последующим возбуждением триплетных уровней лиганда. Свечение во время механодеструкции происходит в результате внутримолекулярного переноса энергии с возбужденных уровней лиганда на резонансные уровни Ln(III).

В настоящее время, несмотря на широкий круг ТЛ материалов на основе хелатных комплексов лантанидов, наиболее изученными являются соединения на основе хелатов дибензоилметида и теноилтрифторацетоната [90, 92, 94, 107-120]. Данные комплексы в большинстве своем показывают рекордные яркости во время механовоздействия. Небольшие изменения в противокатионе в ходе синтеза комплексов могут существенно сказаться на интенсивности ТЛ. Например, синтезированный комплекс на основе ТЕА-EuD₄ с рекордной интенсивностью ТЛ, в 15 раз превышал интенсивность ТЛ известного материала ZnS:Mn [114]. Поэтому хелаты dbm остаются одним из наиболее востребованных для синтеза триболоминесцентных материалов. В случае хелатов теноилтрифторацетонатов, большинство исследований триболоминесцентных соединений посвящено изучению в основном комплексов Eu, Sm, Gd и Tb [112, 113, 121, 122]. По интенсивности ТЛ, тетракис-комплексы, заметно уступают dbm комплексов Ln. Отметим, что исследователи немаловажную роль уделяют механизму возбуждения ТЛ, например в [123] авторы для выявления оптических свойств

(различие между ТЛ и ФЛ) использовали аэродинамические ударные волны (с генерацией импульсов аналогичных длительности импульсно-лазерной системы) для оценки времени затухания ТЛ координационных полимеров на основе лантанидов(III) $[\text{Ln}(\text{hfa})_3(\text{dpf})]_n$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ или их смесь; $\text{hfa} =$ гексафторацетилацетонат; $\text{dpf} = 2,5$ -бис(дифенилфосфорил)фуран). Обнаружена незначительная разница времени затухания между ТЛ и ФЛ в смеси соединений Tb(III)/Eu(III) , показывающая, что перенос энергии возбуждения от Tb(III) к Eu(III) (являющийся доминирующим процессом тушения Tb(III) при ФЛ [124]), при ТЛ незначителен, чем при ФЛ. В [125, 126] авторы исследовали влияние иона щелочного металла ($\text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) на молекулярную структуру, упаковку кристаллов и оптические свойства биядерных комплексов лантанидов $(\text{LnL}_3)(\text{LiL})(\text{MeOH})$ и $(\text{LnL}_3)(\text{LiL})(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{Ln} = \text{Eu(III)}, \text{Tb(III)}, \text{Dy(III)}$) на основе функционализованного β -дикетоната лития (LiL). Синтез β -дикетоната лития LiL и щелочного металла проходил в мягких условиях с использованием фторидов щелочных металлов. Ион щелочного металла позволял изменять геометрию координационного окружения иона Ln(III) и влиять на кристаллическую структуру комплексов, что приводило к интенсивной триблюминесценции в отличие, например от полимеров тетракис(β -дикетонатов) Ln(III) с обычным добавлением K и Cs .

Таким образом в настоящее время, основные работы по ТЛ органических комплексов лантанидов посвящены изучению β -дикетонатных комплексов трехвалентных лантанидов, особенно dbm , tta и некоторых других β -дикетонатов [72], это связано с более высокой способностью таких лигандов к сенсбилизации люминесценции ионов Ln(III) и высокой термодинамической устойчивостью. Исследования в основном направлены на изучение связи кристаллической структуры с ТЛ свойствами, например, влияние симметричности комплексов на выходы ТЛ [83, 94, 107, 108, 110, 111, 127-134]. В тоже время до сих пор механизм возбуждения ТЛ подобных комплексов полностью не установлен, для этого необходимы детальные сравнительные исследования, направление на теоретическое и экспериментальное изучение ТЛ, ФЛ и т.д., способствующие

пониманию люминесцентного процесса в органических комплексах лантанидов(III) под механическим воздействием.

1.2 Триболюминесценция неорганических веществ

Можно заметить, что триболюминесценция является достаточно распространённым свойством материалов, которое изучается многими учеными в области люминесценции [4, 8, 88, 135]. В настоящее время известно большое количество веществ, обладающих ТЛ, среди которых примерно 40% – это неорганические соединения [8, 88]. В основном были исследованы галогениды щелочных металлов и, в большей степени, неорганические соединения переходных металлов (d и f элементы). Ранние публикации по ТЛ минералов и неорганических солей были направлены на выявление типа свечения, то есть обусловлена ли люминесценция свечением *N_2 или свечением самого кристалла, в ходе механического воздействия. Исследования в основном были направлены на изучение структуры кристаллов и пьезоэлектрических свойств, которым обычно обладает ТЛ вещества. Однако, были приведены примеры того, что некоторые непьезоэлектрические кристаллы демонстрировали интенсивную ТЛ. В связи с этим, несмотря на долгую историю изучения явления ТЛ, в настоящее время остаются не уточненные вопросы, связанные с основным механизмом возникновения свечения во время механического воздействия на различные твердотельные вещества, а также связи структуры кристаллов с его люминесцентными характеристиками. В данной главе дается литературный обзор по триболюминесценции неорганических материалов, а также предполагаемых механизмов и некоторых нераскрытых проблем в этой области исследований и применений триболюминофоров.

1.2.1 Триболюминесценция оксидов, солей щелочных, щелочноземельных и d-элементов

В настоящее время синтезированы и разработаны сотни неорганических ТЛ материалов с интенсивной и длительно не затухающей со временем

люминесценцией при механическом воздействии [135, 136]. Свечение этих соединений варьируется в широком спектральном диапазоне от УФ до ИК. Следует отметить, что среди неорганических ТЛ материалов представлены преимущественно композиционные материалы – кристаллофосфоры, легированные d и f элементами [72, 135-137]. В таких соединениях свечение обусловлено в основном электронными переходами в легированных ионах, которые можно разделить на ионы переходных металлов (d переходы) и ионы редкоземельных элементов (f переходы), ТЛ свойства, которых будут рассмотрены в отдельном разделе. Данный раздел посвящен ТЛ некоторых оксидов металлов, неорганических солей щелочных, щелочноземельных и d-элементов, которые были изучены одними из первых [4, 72, 136, 138]. Например в [139, 140] были исследованы галогениды щелочных металлов, Их ТЛ возникала за счет разрядов, возникающих во время разрушения кристаллов. Более того, интенсивная ТЛ наблюдалась после предварительного облучения кристаллов X/γ - лучами. При этом максимумы в спектрах свечения совпадали с максимумами в спектрах радиoluminesценции при возбуждении рентгеновским или γ-излучением. Обнаружена линейная зависимость между интенсивностью ТЛ и вновь возникшими дислокациями в щелочно-галогидных кристаллах [141]. Рекомбинация носителей зарядов в таких дислокациях приводит к образованию экситонов с последующим свечением [142]. В оксидах щелочных металлов ТЛ обнаружена при разных видах деформации (кручение, изгиб, разрушение, трение) [143-148]. Собственное свечение монокристалла обусловлено внутренними эффектами, возникающими в ходе деформации. Поверхностные дефекты или примесные центры, возбуждаются бомбардировкой электронами, ускоренными в электрическом поле, вызванного трением поверхностей оксидов [146, 147]. В ходе трения алмазного наконечника по пластинам изготовленным из оксидов (Al_2O_3 , MgO , SiO_2) возникал также газовый разряда в УФ области (генерация трибоплазмы) [146, 147]. Газовый разряд образовывался за счет сильного электрического поля, вызванного механодеструкцией, для всех рассмотренных оксидов. В [149] авторы исследовали ТЛ свойств при растирании оксида

алюминия и кремния в зависимости от кристаллографической ориентации в Al_2O_3 . Обнаружено многократное увеличение интенсивности ТЛ при определенных ориентациях плоскостей поверхностей Al_2O_3 , что может быть связано с изменением кристаллической решетки, с образованием дефектов в кристаллах (центров свечения).

Профессор Цинк и Чандра исследовали порядка 70 неорганических соединений сульфатов и нитратов [150, 151]. Среди сульфатов 36 веществ обладали ТЛ, в основном, это соединения с несимметричной кристаллической структурой и пьезоэлектрическими свойствами. У большинства солей в ходе механовоздействия в спектре ТЛ регистрировалось свечение молекулярного азота. Интенсивность ТЛ не зависела от направления разрушающего действия на кристаллы, также не наблюдалась связь ТЛ с кислотностью, основностью, размером или электроотрицательностью катионов в сульфатах. Из-за низкой интенсивности ТЛ не удалось зарегистрировать спектры для кристаллов $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Также показано, что яркость ТЛ может меняться при разных скоростях механического воздействия. Например, во время механического воздействия на кристаллы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ интенсивность увеличивалась с увеличением скорости удара. Примеси, процесс и количество кристаллизаций $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а также K_2SO_4 не влияли на ТЛ свойства этих солей. Например, ТЛ кристаллов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, синтезированных из оксида, карбоната, ацетата меди, или кристаллов K_2SO_4 , синтезированных из гидроксида калия, карбоната калия и бикарбоната калия является практически идентичной и не отличается от ТЛ коммерчески доступных соединений [150, 151]. Изменения ТЛ свойств также не наблюдалось у этих кристаллов легированных некоторыми другими соединениями. Также для кристаллов $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ была определена напряженность электрического поля между свежееобразованными поверхностями кристаллов, которая составила порядка $13 \cdot 10^7$ В/м. Данное значение напряженности электрического поля больше, чем необходимо для возбуждения молекулярного азота при атмосферном давлении, $3 \cdot 10^7$ В/м [152]. При механическом воздействии на нитраты наблюдается аналогичное явление. Также,

как и в случае сульфатов, ТЛ обладало большинство нитратов с пьезоэлектрическими свойствами (кроме $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Спектры нитратов Вi, Li, Cr, Pb, Fe, Mg не регистрируются ввиду слабой интенсивности ТЛ. По совокупности полученных экспериментальных результатов сделан вывод о том, что ТЛ неорганических кристаллов в большинстве случаев связана с их пьезоэлектрическими свойствами, а для непьезоэлектрических кристаллов возникновение свечения объясняется способностью разделения зарядов на трещинах кристаллов.

1.2.2 Триболюминесценция солей f-элементов

В 70-80 гг. 20 века были опубликован ряд работ, посвященных исследованию ТЛ неорганических солей f-элементов [150, 151, 153, 154]. В этих работах рассмотрены разновидности ТЛ по типу свечения кристаллов (газовая или твердотельная люминесценция). В работе [150] авторы обнаружили интенсивную ТЛ кристаллов $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. В спектрах ТЛ зарегистрирована полоса Ce^{3+} (Рисунок 1.3) и отсутствует люминесценция молекулярного азота, однако следует отметить, что азотная компонента ТЛ (линии N_2) и полоса церия(III) обусловлены излучением света в одной и той же УФ области спектра, поэтому разделить люминесценцию азота и церия без спектрометра с высоким разрешением (не использованного в данной работе) практически не удаётся.

Тем не менее, в этих работах было показано, что спектр ТЛ кристаллов сульфата церия(III) совпадает с его спектром фотолюминесценции. В тоже время, по сравнению с ФЛ, интенсивность в длинноволновой области полосы церия при ТЛ преобладает. Совпадение спектров ТЛ и ФЛ кристаллов $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ свидетельствовало о том, что люминесценция возникает в результате одних и тех же переходов в ионе лантанида ($5d - 4f$). Также авторы предположили, что свечение азота (адсорбированного на поверхности кристалла) в ходе механического воздействия не является основным источником люминесценции и не участвует в формировании спектра свечения Ce^{3+} .

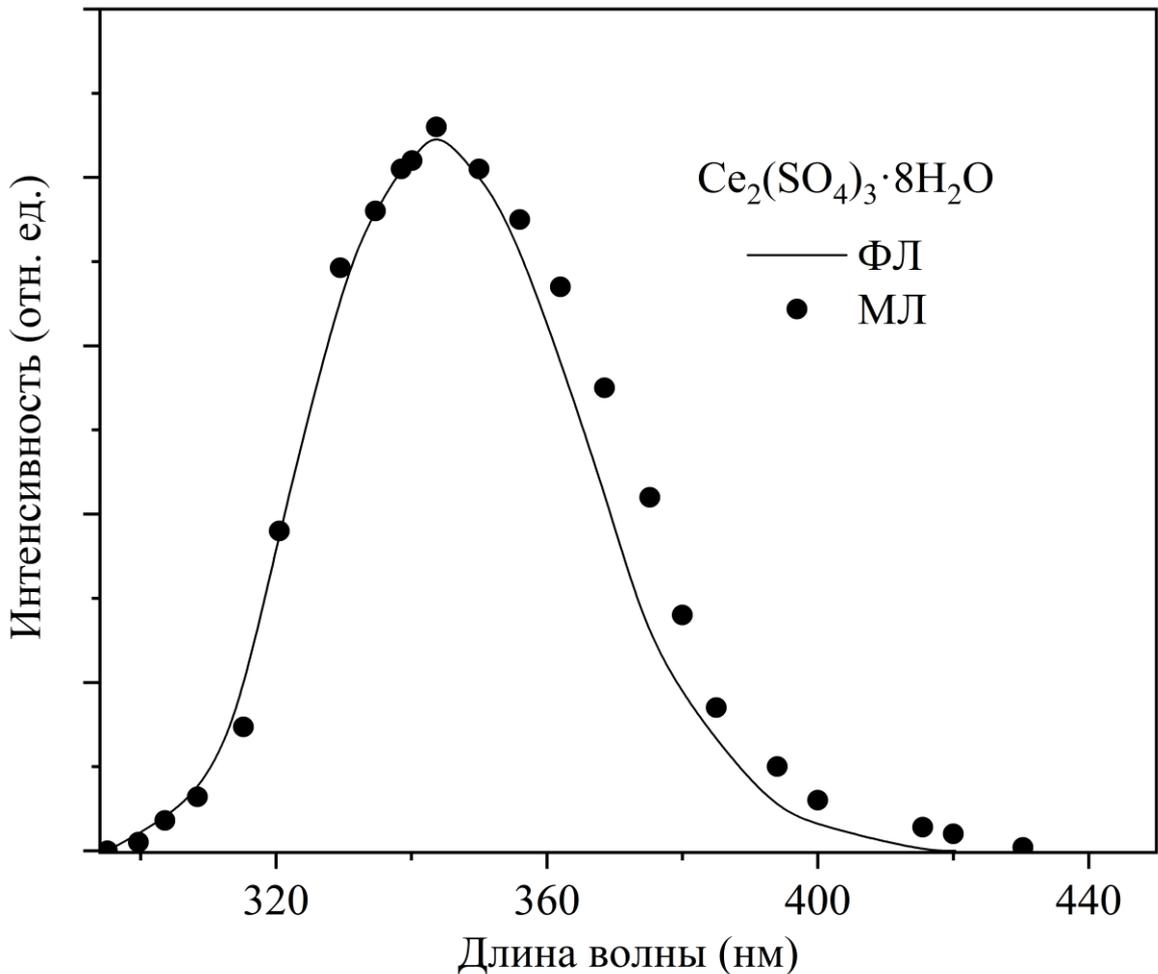


Рисунок 1.3 – Спектр ТЛ сульфата церия [150]

Так как кристаллы сульфата церия(III) обладают пьезоэлектрическими свойствами, возбуждение ТЛ может быть вызвано пьезоиндуцированной электролюминесценцией. То есть в основе механизма возникновения свечения при ТЛ сульфата церия лежит электролюминесценция (рекомбинации зарядов, возникающих в результате появления сильного электрического поля).

В [153] авторы обнаружили ТЛ нитрата уранила, являющуюся первым примером молекулярной люминесценции из самого кристаллического слоя. Спектр ТЛ совпадает со спектром фосфоресценции порошка нитрата уранила. По распределению относительных интенсивностей максимумов полос свечения в этих кристаллах авторами был сделан вывод о том, что ТЛ возникает преимущественно на поверхностях кристаллов. Люминесценция обусловлена фосфоресценцией иона уранила. На основе детального анализа возникновения

свечения при механическом воздействии путем теоретической обработки результатов выявлено, что механизмы межмолекулярного взаимодействия и внутримолекулярная деформация не являются основным источником ТЛ. Поскольку кристаллы $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ обладают пьезоэлектрическими свойствами, ТЛ иона уранила возникает в результате пьезоиндуцированной электролюминесценции на границе поверхностей трещин. Возникающее в результате механовоздействия на кристаллы электрическое поле сопровождается пробоем, рекомбинацией носителей зарядов с последующим возбуждением свечения. Среди исследованных солей нитратов $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ обладали наиболее интенсивной ТЛ [151]. Однако, в отличие от нитрата уранила, спектр ТЛ кристаллов $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ состоял в основном из линий молекулярного азота в УФ области. Наблюдение свечения N_2 при ТЛ пьезоэлектрических кристаллов нитрата тория явилось доказательством того, что во время деструкции создаются противоположно заряженные поверхности вдоль распространения трещин в кристаллах с последующим электрическим пробоем и возбуждением свечения молекулярного азота.

В [154] были исследованы ТЛ флюоритов, содержащих в составе ионы трехвалентных лантанидов. Спектры триболоминесценции монокристаллов $\text{CaF}_2:\text{Ln}$ ($\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Sm}, \text{Eu}$) зарегистрированные при комнатной температуре в ходе шлифовки кристаллов алмазным диском совпали со спектрами фотолюминесценции примесных лантанидов. Следует отметить, что максимумы свечения лантанидов в спектрах ТЛ более структурированы, по сравнению с фотолюминесценцией этих кристаллов. Было предположено, что наблюдаемое расщепление линий, связано с быстро меняющимися кристаллическими полями вокруг образующихся трещин. Также на основе спектрально-люминесцентных исследований флюоритов авторы предположили, что триболоминесценция имеет термолюминесцентную основу.

Триболоминесценция некоторых неорганических соединений f-элементов была описана в [155, 156]. В этих работах сообщалось о люминесценции порошков EuBr_2 , EuCl_2 , $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{Eu})$ и CeCl_3 во время ударно-волнового

нагружения. Описаны основные эффекты при данном способе возбуждения свечения, в частности касаясь спектрального сдвига, интенсивности ТЛ и зависимости ее от силы удара. В спектрах ТЛ наблюдается свечение ионов Eu^{2+} и Ce^{3+} соответствующих электронному переходу $5d \rightarrow 4f$. Обнаружено смещение спектров в красную область и их уширение в зависимости от силы ударного воздействия. Показано, что величина смещения длины волны сильно зависит от материала, помимо этого, интенсивность ТЛ сильно зависит от ударной прочности. Механизм индуцированной ударом люминесценции объясняется механизмом, аналогичным механизму обычной ТЛ, инициируемой более длительным механическим воздействием. То есть, разрушение кристаллов в ходе ударного воздействия генерирует электрический разряд, который возбуждает неорганические соли лантанидов [157].

1.2.3 Триболоминесценция кристаллофосфоров легированных ионами d и f элементов

Среди ТЛ материалов кристаллофосфоры занимают ведущее место. Такие ТЛ материалы люминесцируют в основном за счет электронных переходов в легированных ионах, которые можно разделить на три категории: ионы переходных металлов (d переходы), ионы двухвалентных лантанидов (переходы $5d-4f$) и ионы трехвалентных лантанидов (переходы $4f-4f$). Заметная часть работ посвящена исследованиям люминесценции во время деструкции кристаллофосфоров легированных d-элементами [135, 136, 158]. Как правило, большинство этих соединений обладают высокой интенсивностью, широкой полосой люминесценции от УФ до ИК области. Например, в зависимости от иона и его содержания в кристаллофосфоре сульфида/алюмината цинка или цинкатов кальция/бария и т.д. можно наблюдать свечение в разных областях спектра: $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ (585 нм) [159], $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}, \text{Te}^{2+}$ (650 нм) [160, 161], $\text{ZnS}:\text{Cu}$ (456, 517, 586 нм) и $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Mn}^{2+}$ (587 нм) [162-165], $\text{CaZnOS}:\text{Mn}^{2+}$ (610 нм) [166], $\text{BaZnOS}:\text{Mn}^{2+}$ (586, 610 нм) [167, 168], $\text{CaZnOS}:\text{Cu}$ (~ 480 нм) [169], $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ (512 нм) [170], $\text{Zn}_2(\text{Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1})\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ (535 нм) [171]. Некоторые триболоминесцентные

соединения легированные различными ионами [172], особенно на основе ZnS, обладают устойчивой и продолжительной ТЛ [159, 163, 173], что позволяет более детально провести количественную визуализацию и выявить место приложенного механического воздействия на объекты. Однако, основной механизм воспроизводимой ТЛ остается до конца не выясненным. Интересные результаты были получены в [174], где была исследована ТЛ алюмината стронция в зависимости от содержания легированных ионов лантанидов в кристаллофосфоре. Обнаружена спонтанная деформация (сегнетоэластический фазовый переход), при этом менялась интенсивность ТЛ за счет заселения электронами ловушек, ответственных за люминесценцию. Возникновение или отсутствие ТЛ было связано со структурными изменениями в кристаллофосфоре и свойствами ловушек (плотностью ловушек и их заселенностью). В [175] были синтезированы новые ТЛ материалы с высокой интенсивностью и широким спектром от видимой до ИК области (470–1600 нм), который достигался благодаря включению ионов лантанидов/переходных металлов в смешанные анионные соединения $\text{SrZn}_2\text{S}_2\text{O}$ и SrZnSO . Обнаружена линейная зависимость между интенсивностью ТЛ и приложенной нагрузкой, что позволяет использовать их для бесконтактного/множественного сенсорного определения силы воздействия.

Несмотря на большое количество кристаллофосфоров, обладающих ТЛ, в настоящее время сульфид цинка, легированный марганцем, является одним из самых распространенных материалов с самым высоким выходом триболоминесценции с максимумом при 590 нм [176]. В отличие, например, от EuD_4TEA в ходе механического воздействия в случае ZnS:Mn требуется меньше ударной нагрузки для возбуждения ТЛ, что позволяет получить более точные данные о механовоздействии [177]. Отметим, что систематические исследования ZnS:Mn были начаты в 1986 г. [178], а также позднее в группах проф. Чандры и Сюй. Наиболее интенсивная ТЛ ZnS:Mn обнаружена при внедрении этих наноразмерных кристаллофосфоров содержащих 1.5% Mn (центр люминесценции) в пленки. Интенсивность ТЛ зависит от концентрации Mn, её увеличение в составе (кристаллофосфора) приводит к росту, однако при 1.5% и

более из-за концентрационного тушения, интенсивность ТЛ заметно снижается [179]. Также, обнаружено, что ТЛ наночастиц ZnS:Mn в составе пленки возникает при разных способах механического воздействия (сдвиге, трении, сжатии и ударном воздействии) [159]. При этом в ходе трения яркое свечение, наблюдаемое невооруженным глазом, воспроизводилось и сохранялось длительное время, позволяя регистрировать спектры ТЛ совпадающие со спектрами ФЛ и электролюминесценции ZnS:Mn (электронный переход $Mn\ 4T_1 \rightarrow 6A_1$). Было предположено, что ТЛ нецентросимметричных кристаллов ZnS возникает за счет пьезоэлектрического эффекта. В ходе механического напряжения образуются заряды, сопровождаемые электрическим полем, далее электроны переходят из валентной зоны в зону проводимости [180]. В результате рекомбинации носителей зарядов в дефектах кристаллов происходит заселение ловушек, передача энергии на Mn^{2+} с его возбуждением и последующей люминесценцией. В этой серии кристаллофосфоров еще одним из ТЛ материалов с интенсивным свечением при упругом напряжении является сульфид цинка, легированный медью (ZnS:Cu), излучающий в диапазоне от 410 до 520 нм в зависимости от содержания Cu [181]. Коротковолновое свечение обусловлено вакансиями серы в ZnS, длинноволновая люминесценция возникает за счет легирующей примеси (Cu). Было показано, что пленки, содержащие ZnS:Cu, сохраняют способность люминесцировать более 10 тысяч циклов механического воздействия [163, 182], что достигается за счет дрейфа носителей заряда и заселения ловушек в электрическом поле кристалла [183]. Следует отметить, что повторяемость ТЛ достигается благодаря внедрению ZnS:Cu в полимерные матрицы, которые должны быть оптически прозрачными и гибкими, способными выдерживать постоянную циклическую механическую нагрузку. Помимо ТЛ сульфида цинка легированного марганцем и медью в литературе описана ТЛ различных неорганических кристаллофосфоров легированных ионами редкоземельных элементов (Eu^{2+} , Eu^{3+} , Pr^{3+} , Dy^{3+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} и Sm^{3+}). Двухвалентный Eu и трехвалентный Ce в спектрах ТЛ регистрируются в виде широкой полосы благодаря разрешенному переходу 5d-4f. Среди таких ТЛ материалов были

широко исследованы минералы, алюминаты/алюмосиликаты стронция и кальция, силикаты магния, бария и т.д. легированные Eu^{2+} и Ce^{3+} [27, 184-192]. Отметим, что на спектры свечения этих МЛ материалов влияет напряженность создаваемого электрического поля [193] в связи с чем спектры ТЛ могут сильно меняться несмотря на то, что кристаллофосфоры легированы одним и тем же ионом. Таких недостатков лишены триболоминесцентные кристаллофосфоры, легированные ионами трехвалентных лантанидов. Благодаря электронным переходам внутри 4f оболочки в спектре ТЛ регистрируются узкие максимумы, соответствующие свечению Ln^{3+} [194-198]. Как правило, в большинстве случаев интенсивность ТЛ описанных кристаллофосфоров зависит, как от амплитуды удара, так и от характера механического воздействия. Например, ТЛ некоторых соединений наблюдается невооруженным глазом в дневном свете при небольшом механическом растирании порошка $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, тогда как при тех же условиях, даже сильное воздействие на кристаллы CaYAl_3O_7 легированные Eu^{2+} или Ce^{3+} , $(\text{Sr},\text{A})\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) не показывает интенсивную ТЛ. Сравнение интенсивностей ТЛ подобных материалов также можно проводить условно, так как у различных веществ, обладающие свечением в ходе механического воздействия, люминесценция может возникать при разных режимах деструкции (трение, удар, разрыв и т.д.) и регистрирующих устройств [163, 165, 166, 199-201]. В настоящее время отсутствует эталонный метод сравнения интенсивностей ТЛ различных веществ. В основном люминесцентные свойства материалов оцениваются путем сопоставления некоторых качественных показателей в ходе и после механического воздействия. Например, некоторые кристаллофосфоры усиливают или восстанавливают свою ТЛ после облучения (УФ, рентгеновское излучение и гамма лучи) этих материалов [184, 202-206]. Воздействие ионизирующим излучением, как правило, приводит к увеличению количества дефектов в кристаллах и заселению ловушек, что непосредственно влияет на выход ТЛ. Также такие вещества обладают хорошей термолюминесценцией, эти свойства позволяют проводить сравнительные исследования возникающего свечения при механическом и термическом воздействиях [207-211].

Соответственно сопоставление ТЛ с термолюминесценцией позволяет определять концентрацию легирующей примеси, энергетические характеристики механического воздействия и др. параметры. Также интересным является то, что повторное облучение некоторых образцов ионизирующим излучением может восстановить триболюминесценцию [154]. В некоторых случаях суммарная интенсивность ТЛ увеличивается с увеличением дозы излучения, после затухает в ходе непрерывного механовоздействия [212]. Среди таких материалов в основном преобладают кристаллофосфоры легированные редкоземельными элементами. В особенности это материалы, обладающие хорошими термолюминесцентными свойствами, такие составы как сульфат магния-дикалия легированные Dy^{3+} [209]. Их спектр ТЛ регистрируется в виде двух характерных полос трехвалентного диспрозия с максимумами при 480 и 590 нм. Кристаллы $CaSO_4$ легирование ионами Sm^{3+} , Tm^{3+} , Mn^{2+} и $Eu^{3+/2+}$ обладают схожими ТЛ свойствами, как и материалы с Dy^{3+} с интенсивной люминесценцией иона лантанида [213]. В тоже время, среди подобных веществ алюминаты стронция, легированные лантанидами являются одними из самых ярких известных ТЛ соединений, наблюдаемых невооруженным глазом [214]. Было обнаружено, что для возбуждения ТЛ подобных материалов необходимо постоянное динамическое механовоздействие, так как при статическом воздействии ТЛ не наблюдалась [215, 216]. При этом интенсивность триболюминесценции, например в ходе деструкции $SrAl_2O_4:Eu^{2+}Dy^{3+}$, $Sr_3Al_2O_3:Eu^{2+}$ (в составе эпоксидной смолы) с помощью прессы, ~500 раз выше чем интенсивность ТЛ сахара, однако со временем при постоянном механовоздействии свечение снижалось, но полностью восстанавливалось при повторном УФ-облучении [202, 217]. Подобные люминесцентные свойства при механическом и термическом возбуждении, в зависимости от дозы ионизирующего излучения, свидетельствуют об идентичности механизмов механо- и термолюминесценции, за счет заселения и высвобождения ловушек [218]. Описанные кристаллофосфоры, помимо интенсивной ТЛ, химически и термически стабильны. Также высокотемпературные пьезоэлектрические и пироэлектрические свойства

позволяют использовать их в качестве датчиков разрушения в экстремальных условиях [219]. Среди кристаллофосфоров, легированных лантанидами, в литературе есть достаточно большое количество работ, посвященных ТЛ кристаллофосфоров, не требующих предварительного ионизирующего облучения, среди которых флюориты, галогениды, фосфаты [199, 220-222] и особенно силикаты [185, 223-226]. Большинство материалов, обладающих ТЛ, представляют собой обычный порошкообразный материал или заготовки в виде различных пластин из эпоксидного клея, включающих в состав данные люминофоры. Среди этих ТЛ материалов часто используют алюмосиликаты кальция, стронция бария и т.д.[227-233]. Следует отметить, что методика и условия синтеза этих соединений сильно влияют на ТЛ свойства. Например, у некоторых алюминатов стронция легирование Eu^{2+} и добавление Dy^{3+} может привести к заметному изменению интенсивности ТЛ [234, 235]. Большинство из этих материалов являются пьезоэлектрическими кристаллами и в ходе механического воздействия на них происходит электризация с последующим возбуждением ТЛ, свечение обусловлено металлоцентрированной люминесценцией [236]. В основном, в качестве легирующей примеси используют Eu^{2+} , Sm^{2+} , Yb^{2+} или Ce^{3+} благодаря чему, можно варьировать цветовую гамму (положения в спектрах) ТЛ [227, 237]. Также увеличивая или уменьшая количество легирующего иона (то есть глубину ловушек и ее заполнения в кристаллофосфоре), можно регулировать интенсивность ТЛ и время послесвечения [238]. Несмотря на большое количество подобных ТЛ материалов обнаруженных к настоящему времени, их люминесценция сосредоточено в большинстве случаев в УФ и видимой области. Однако, для возможности использования ТЛ материалов в качестве сенсоров возникает необходимость «покрытия» всего спектрального диапазона, например, в ИК области для биовизуализации в живых тканях. На данный момент известно небольшое количество материалов, обладающих триболоминесценцией в ИК области [239]. Для этих кристаллов также, основным условием возникновения ТЛ является их пространственная группа (нецентросимметричная), упаковка в кристаллах и

химическое окружение. Один из наиболее известных ТЛ материалов с люминесценцией в ИК области является CaZnOS (полупроводник с высоким содержанием пьезоэлектрического оксисульфида). В качестве центров свечения используют в основном ион Nd^{3+} . Эти составы показали хорошие люминесцентные свойства, которые могут проникать в живые ткани и люминесцировать на этих участках. Такая биовизуализация перспективна для непосредственного контроля, например, механической прочности имплантируемого элемента в живые системы. В дальнейшем это может стать новым направлением в медицине, в частности использования ТЛ материалов в биовизуализации *in vivo* и фундаментальных исследованиях. Однако, для полноценного использования ТЛ материалов в биомедицине, необходимы более глубокие междисциплинарные исследования.

В тоже время основной проблемой ТЛ материалов остается увеличение яркости и чувствительности к различного рода механовоздействиям, что может достигаться за счет модификации составов и способа синтеза кристаллофосфоров. Также эти параметры можно улучшать путем создания композитных материалов с ТЛ составом, которые могут реагировать на незначительные механические воздействия. Таким образом, несмотря на то, что обнаружено большое количество кристаллофосфоров, легированных ионами d и f элементов, обладающих ТЛ, применения этих материалов в качестве триболоминесцентных датчиков деструкций по-прежнему сталкивается с определенными трудностями, в основном связанных с механизмом возникновения ТЛ. Также недостатком является ограничение покрытия всей спектральной области и перестроения люминесценции по длинам волн, например, практически отсутствуют работы, посвященные исследованию ТЛ кристаллофосфоров в ближней ИК области. Одно из важных направлений исследований должно охватывать сравнительное изучение ТЛ свойств материалов с другими видами люминесценции, что позволит стандартизировать процесс изучения ТЛ новых материалов. Отметим, что открытие ТЛ свойств кристаллофосфоров, легированных ионами d и f элементов показывающих высокую интенсивность и воспроизводимое свечение при

механическом воздействии, позволило возродить интерес к ТЛ. Выявление механизма возникновения ТЛ, возможностей регулирования её интенсивности и спектрального состава, позволит увеличить количество высокоэффективных ТЛ материалов, готовых к применению в практических целях.

1.3 Газовая компонента триболюминесценции

Известно, что первые обнаруженные примеры ТЛ кристаллов сахарозы и винной кислоты обусловлены газофазным свечением, так как данные вещества не обладали собственной ФЛ [8]. Также, полученный, впервые спектр ТЛ сахара состоял в основном из линий молекулярного азота [13], практически полностью совпадающий со спектром газового разряда в воздухе [11, 240]. Было обнаружено влияние давления воздуха на интенсивность свечения в ходе механовоздействия [8], а также изменение цвета в атмосфере неона [241]. Эти примеры явились свидетельством электроразрядной природы возникновения свечения при механическом воздействии на кристаллы сахара. Позднее, неоднократно было показано, что спектры многих ТЛ веществ содержат газовую компоненту, состоящую в основном из линий молекулярного азота. Регистрация газовой компоненты ТЛ некоторых кристаллов во время деструкции, явилась доказательством разрядного механизма возникновения ТЛ, и играет важную роль в формировании общей картины свечения в ходе механического воздействия на твердотельные вещества. Ниже приведен подробный обзор основных работ посвященных исследованию газовой компоненты ТЛ различных твердотельных веществ.

1.3.1 Азотная компонента спектров триболюминесценции твердотельных веществ

Не смотря на то, что большинство исследователей не обращают пристального внимания на азотную компоненту, свечение N_2 играет важную роль в формировании спектра ТЛ многих твердотельных соединений [4, 8, 242, 243].

При нормальных условиях, на поверхности твердых тел адсорбируются основные компоненты атмосферных газов: молекулы азота, кислорода и некоторых атомов благородных газов. Содержание этих газов в сухом воздухе составляет 78%, 21% и ~1% соответственно [244, 245]. Подтверждением сильной адсорбции молекулярного азота является то, что при ТЛ в спектре наблюдаются интенсивные линии N_2 , которые не исчезают даже в вакууме [8, 243].

Как было отмечено, описанный в литературе первый пример ТЛ кристаллов сахарозы полностью состоял из линий молекулярного азота [8], что подтверждалось неоднократно во время регистрации его спектров ТЛ. В 1922 проф. Лонгчамбон впервые провел экспериментальное исследование по регистрации спектров ТЛ сахара в диапазоне длин волн от 260 до 500 нм [13, 14]. Были зарегистрированы ряд линий/полос в спектре ТЛ, идентифицированных, как линии второй положительной группы N_2 и первой отрицательной группы N_2^+ . В настоящее время, благодаря современному спектральному оборудованию, позволяющему регистрировать спектры с высоким разрешением, твердо установлено, что в спектрах ТЛ в УФ области от 290 нм до 450 нм, регистрируется линии N_2 (Рисунок 1.4 высокоразрешенный спектр). Линии, соответствующие переходу $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ (2 положительная система): 295, 316, 337, 337, 358, 375, 381, 393, 401, 405 и 427 нм; переход $B^2\Sigma_u - X^2\Sigma_g$ (линии 1-ой отрицательной системы): 391 и 428 нм. Ранее в литературе количество линий N_2 детально не был установлен из-за их близкого расположения друг другу в спектрах свечения [8].

Люминесценция азота не исчезает в ходе вакуумирования кристаллического слоя, а также в атмосфере других газов при вытеснении N_2 из окружающей кристаллы атмосферы [242, 243], это является свидетельством того, что люминесценция N_2 возникает в результате десорбции молекул азота с поверхности кристаллов. Адсорбция на поверхностях твердотельных веществ происходит из-за наличия сил притяжения, возникающих в результате неуравновешенных связей в кристаллической решетке.

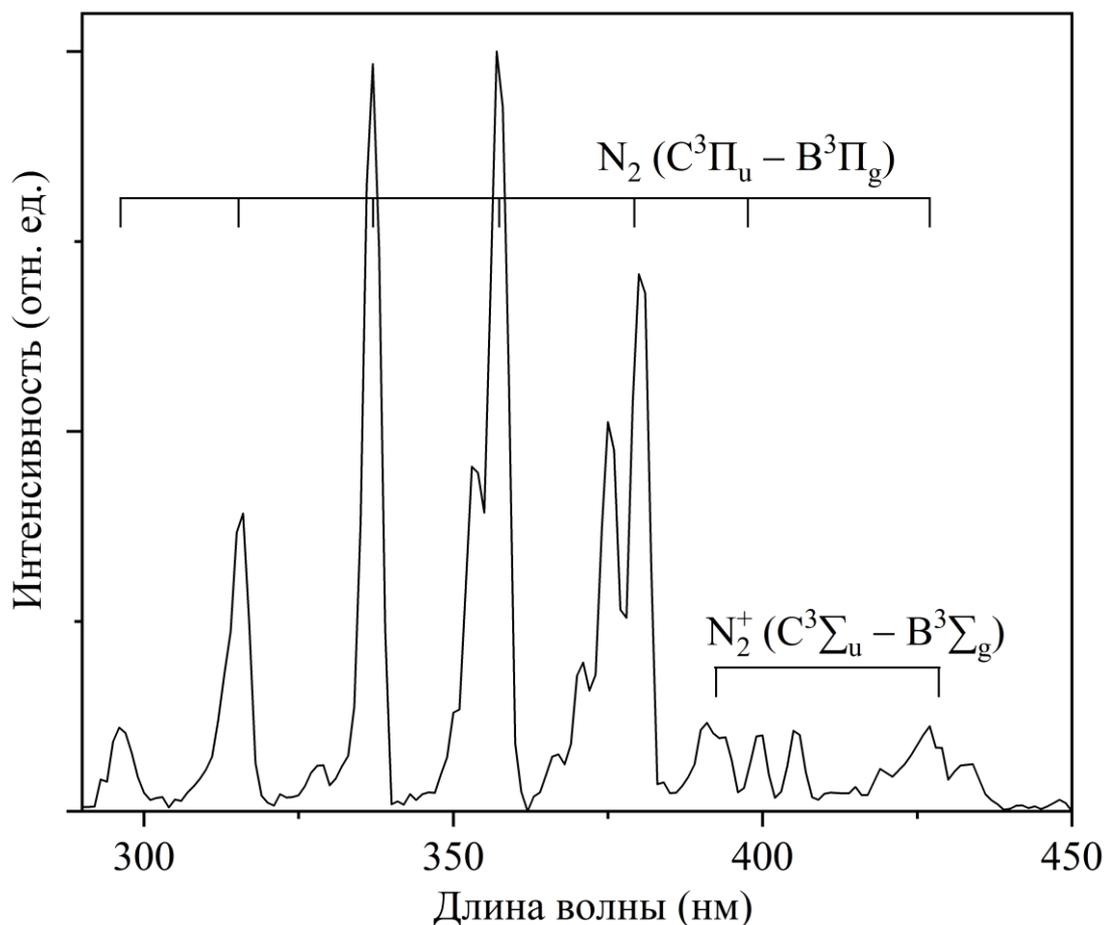


Рисунок 1.4 – Линии молекулярного азота в спектрах ТЛ высокого разрешения [246-248]

На свежееобразованных поверхностях и выступах кристаллов, являющихся активными центрами, адсорбция газов идет много быстрее. Сильная адсорбция газов на поверхностях происходит за счет физических, ван-дер-ваальсовых сил. Например, интересные результаты были получены в [249]. Зарегистрированы вспышки света во время отрыва склеенных между собой кусков клейкой ленты, свечение возникало вблизи зоны отрыва. Авторы полагают, что эмиссия фотонов в результате разрыва клеящего состава является уникальной формой триболоминесценции, изучены люминесцентные свойства при отклеивании ленты из натурального каучука и смолы при разных скоростях отрыва. Основным источником люминесценции являются разряды, свечение возникает в виде коротких вспышек со временем затухания около 50 нс. Спектры свечения состоят в основном из линий молекулярного азота, при этом фосфоресценция полимера

(клеящего состава) не было зарегистрирована. Подобные исследования были проведены в [248], рассмотрены несколько типов конвертов с отрываемым самоклеящимися клапаном. В спектре ТЛ при открывании белого конверта зарегистрированы линии N_2 , а также флуоресценция состава конверта с максимумом при 435 нм. По-видимому, данное свечение обусловлено оптическими отбеливателями бумаги (например, триазиламиностильбеновые красители), которые добавляют в состав бумаги для улучшения белого цвета. В тоже время, вскрытие неотбеленного конверта показывает спектр только линий молекулярного азота, второй положительной системы, также регистрируются линии N_2^+ [243, 250] свидетельствующие о том, что в ходе вскрытия конверта, образующиеся разряды ионизируют окружающую атмосферу. Некоторые неотбеленные конверты изготовленные из вторсырья (переработанная бумага), содержащие кусочки белой бумаги, также обладали флуоресценцией и показывали более интенсивную ТЛ. В [24] авторы обнаружили ТЛ фруктозы при возбуждении ударной волной созданной лазерным излучением, ранее ТЛ этого вещества не было обнаружена [11]. В спектре ТЛ фруктозы регистрируются линии N_2 . В ходе механовоздействия кристаллы фруктозы разрушались в течение 10 мкс после импульсной лазерной ударной волны, при этом ТЛ затухала в течение короткого времени, и полностью исчезала в течение 10 мкс. В [251] отмечали, что время затухания ТЛ, возникающей в ходе образования микротрещин в кристаллах, находится в микросекундном диапазоне. Было, установлено, электрическое поле, возбуждающее ТЛ, возникает между свежесформированными поверхностями трещин с длительностью пробоя порядка микросекунды. При нормальных условиях (атмосферном давлении) свежие поверхности адсорбируют слой газа в течение 10^{-7} - 10^{-8} с [252]. Это свидетельствовало о том, что электрическое поле между свежесформированными поверхностями не исчезает до тех пор, пока молекулы азота не адсорбируются в этих поверхностях. На основе дополнительных экспериментов путем выращивания кристаллов в атмосфере аргона и азота в растворе дегазированного ацетона было показано, что заметной разницы между ТЛ кристаллов,

выращенных в разной газовой атмосфере, не обнаружено. Профессор Чандра и сотрудники описали разрядные свойства пьезоэлектрических кристаллов с помощью модели Ланжевена [253]. Когда на пьезоэлектрические кристаллы прикладывается механическое воздействие, одна из поверхностей становится положительно заряженной другая отрицательно заряженной, при разрушении, образовании трещин, вновь созданные поверхности этих трещин также заряжаются разноименными зарядами. На этих поверхностях генерируется интенсивный электрический заряд. Показано, что плотность заряда на поверхностях порядка 10^{-4} см⁻², для возбуждения молекулярного азота необходимо около $3 \cdot 10^7$ В/м [253]. Таким образом, сделан вывод, что созданное электрическое поле достаточно для возбуждения ТЛ в газовой фазе. Отметим, что основным условием газового разряда в ходе механического воздействия на пьезоэлектрические кристаллы является возможность накопления заряда и его плотности на разноименно заряженных поверхностях.

Газообразный N₂ является наиболее подходящей и нейтральной добавкой газовой смеси, широко используемой в качестве основной компоненты при выявлении характеристик разрядов, происходящих в плазмохимических процессах [152]. Например, в [254] авторами для выявления таких характеристик, было исследована ТЛ полиэтилена и политетрафторэтилена при механическом растирании с помощью цилиндрического стержня заготовленного из монокристалла оксида алюминия. В спектрах ТЛ зарегистрированы основные линии второй положительной системы N₂, соответствующие переходам $\Delta v = v' - v''$ ($\Delta v = 2, 1, 0, -1, -2, -3$ и -4) [255-257], малоинтенсивные линии первой положительной системы N₂ в области 503–800 нм и первой отрицательной системы N₂⁺ в диапазоне от 329 до 587 нм. Также в спектре наблюдались несколько линий соответствующих излучению атомов N и O [258]. Были определены температурные характеристики трибоплазмы, колебательная температура определялась решением системы уравнений Больцмана (для плазмы локального температурного равновесия) [258], путем гауссовой аппроксимации интенсивностей различных линий основных электронных переходов N₂ [259]

построены графики. Расчеты показали, что колебательная температура, определенная по наклону графика Больцмана, составила порядка 6400 ± 1251 К. Результаты, полученные в ходе скольжения алюминиевого стержня по политетрафторэтилену, свидетельствовали о том, что значения температур на 17 °С выше температуры окружающей среды и эквивалентно 1.5 мэВ. Это показывало, что излучение соответствует температуре тяжелых частиц в неравновесных условиях трибоплазмы. Такие условия характерны для низкотемпературной плазмы при малых энергиях электронов, в ходе упругого рассеяния [260]. Отметим, что наличие низкой плотности ионов в области возникновения ТЛ можно наблюдать по интенсивности линий N_2^+ . Полученные результаты также свидетельствовали, что часть механической энергии преобразуется в электрическое поле с образованием электронов и заряженных частиц (электронно- и колебательно-возбужденные молекулы, ионы, радикалы, фотоны и т. д.) с энергиями до нескольких десятков эВ, которая на несколько порядков превышает колебательную энергию возникающую в ходе обычного трения поверхностей. Таким образом, для подобных систем впервые определена колебательная температура трибоплазмы на основе триболоминесценции молекулярного азота. Температура была на два порядка выше температуры на границе раздела, что свидетельствовало о холодной плазме, к тому же полимерные диски в ходе скольжения алюминиевого стержня заряжались отрицательно, плотность поверхностного заряда постепенно увеличивалась, достигая со временем стабильного состояния. Медленный рост плотности заряда свидетельствовал о генерации дополнительных зарядов после рекомбинации зарядов на границе контакта. Путем моделирования контактирующей поверхности и образования разрядов во время механовоздействия показано, что газовый разряд имеет коронный характер с сильным анодным напряжением.

В ходе механического растирания алмазным конусом диэлектрических материалов (Si_3N_4 , Al_2O_3 , ZrO_2), зарегистрированы спектры ТЛ, в основном состоящие из интенсивных линий в области $300-450$ нм соответствующих свечению молекулярного азота [261]. Обнаружена зависимость интенсивности

свечения N_2 от времени механовоздействия. Интенсивности излучения некоторых линий в УФ области в начальный момент механовоздействия были высокими, затем наблюдалось резкое снижение свечения с последующей стабилизацией через 3-4 мин непрерывного растирания. Выявлено, что интенсивность свечения N_2 пропорциональна площади контакта между алмазным конусом и диском. Спектры ТЛ у всех исследованных материалов состояли в основном из линий N_2 , форма спектров одинакова, не зависела от времени механовоздействия, приложенной силы и скорости контакта, что свидетельствовало о постоянстве газоразрядной плазмы, несмотря на изменение условий скольжения. Аналогичные результаты были получены в [262] во время полировки алмазных заготовок, которые светились зеленым или синим цветом. Спектры ТЛ в основном состояли из линий молекулярного азота в УФ области и слабых широких полос в видимой области спектра.

1.3.2 Триболюминесценция твердых веществ в атмосфере благородных газов

Люминесценция молекулярного азота во время деструкции некоторых кристаллов, как было сказано выше, свидетельствует о разрядной природе ТЛ этих материалов. Поэтому существование разрядных явлений предполагает возможность люминесценции других, кроме азота, газов, при наличии их в атмосфере, где наблюдается ТЛ. Действительно, проф. Харви одним из первых заметил изменение цвета ТЛ кристаллических тел в атмосфере неона [241]. Во время разрушения кристаллов хитина, $KClO_3$ и особенно сахарозы в неоновой атмосфере наблюдались электрические разряды с красным свечением. Следует отметить, что свечение некоторых ТЛ материалов может исчезнуть в атмосфере гелия и других газов [242]. Авторы связывают такое поведение со свойствами газов, паров и самого твердого тела. Например, потенциал ионизации гелия составляет 24.6 эВ, он является лучшим претендентом на тушение триболюминесценции. Для образования разрядов необходимо преодолеть некоторый предел ионизации, среди таких газов, кроме гелия можно отметить

неон (21.6 эВ), аргон (15.8 эВ) и другие газы [263-265]. Однако, диэлектрическая прочность этих газов (He и Ar) напротив достаточно низкая, пробой газа происходит даже при небольших значениях электрического поля [152]. Поэтому вероятность газового разряда во время ТЛ наиболее вероятна в атмосфере аргона и гелия. Электрический пробой усиливается по мере снижения давления газов, но уменьшается из-за низкой плотности, которая необходима для проводимости. Было показано, что оптимальное давление для возникновения разряда при ТЛ составляет около 0.13 кПа в воздухе и 13 кПа в аргоне [266]. В тоже время, помимо пробоя, возбуждение газов может происходить только при достаточной энергии электронов. Среди газов наиболее трудно возбуждаются атомы He (энергия возбуждения составляет 21 эВ) [152, 267]. Однако, люминесценция атома He была зарегистрирована при отрыве самоклеящейся ленты и во время деструкции некоторых минералов в атмосфере гелия [246, 263, 268]. Энергия электронов, при разрушении может достигать 1000 и более В [269], это указывает на то, что некоторые ТЛ материалы во время их разрушения могут создавать широкий диапазон энергий, достаточный для возбуждения атомов He. Помимо этого интенсивность свечения самого газа должно быть достаточной для регистрации в спектрах ТЛ. В данном случае следует отметить, что свечение атомов гелия слабое [246, 268] и зарегистрировать линии атома He достаточно сложно, напротив, люминесценция атомов аргона и неона регистрируется с высокой интенсивностью [248, 270-272]. Линии атома аргона совместно с линиями N₂ были зарегистрированы во время разрушения кристаллов хлорида натрия, фторида лития, аммония виннокислого, гранита и некоторых других ТЛ материалов [8, 139, 263, 270]. Интересные результаты по ТЛ были получены в [273], в ходе дегазирования образцов GaEt₃ для последующего получения кристаллических материалов. Так, в процессе замораживания в жидком азоте возникали кратковременные световые вспышки, наиболее интенсивное свечение возникало при извлечении образцов из жидкого азота. ТЛ наблюдается при температуре от -180 до -150 °С и прекращается примерно при температуре -100 °С, световое излучение сопровождается звуком, вызванным разрушением

кристаллов GaEt_3 . В данном случае ТЛ возникает из-за термического сжатия/расширения кристаллического образца, при этом происходит разделение зарядов на свежесформированных поверхностях с последующим пробоем и возбуждением газовой фазы. Была обнаружена люминесценция атомов благородных газов (He , Ne , Ar , Xe), во время насыщения атмосферы этими газами, при ТЛ образцов GaEt_3 . Отметим, что в случае ксенона в спектре ТЛ не удалось идентифицировать основные линии атома Xe . Люминесценция атомов благородных газов подтверждает ранние сообщения других исследователей о зависимости спектров триболюминесценции некоторых материалов от окружающей газовой атмосферы [242]. Заметный вклад в исследования ТЛ и трибоплазмы в различной газовой атмосфере сделал проф. Накаяма и сотрудники [246, 247, 274-278]. В работах этих авторов в основном рассмотрены материалы, не обладающие собственной фотолюминесценцией. Для возбуждения ТЛ использовались цилиндрические стержни и прозрачные диски, свечение возникало в зоне контакта с небольшим световым «хвостом» [279-281]. На воздухе свечение обусловлено в основном люминесценцией N_2 в ультрафиолетовой области спектра, напуск Ar и He приводил к увеличению интенсивности ТЛ, однако при давлении газа ниже 10 Па интенсивность люминесценции резко уменьшалась. Спектры ТЛ для нефотолюминесцентных материалов в атмосфере этих газов, измеренные в диапазоне давлений от 100 кПа до 100 Па, практически не отличались от спектров газового разряда [246, 261, 281]. Однако, несмотря на то, что в спектрах ТЛ регистрируется большинство спектральных линий газового разряда, относительные интенсивности линий несколько отличались. Например, в спектре ТЛ возбуждаемой трением алмазного штифта по сапфировому диску в атмосфере Ar при 200 Па, линии ионизированных ArII и ArIII [282] были заметно ниже, чем линии атома Ar , тогда как в спектре тлеющего разряда в аргоне наибольшей интенсивностью обладали линии ArII и ArIII [246]. По-видимому, в данном случае электроны не достаточно ускоряются в электрическом поле в зоне контакта между штифтом и диском, в связи с этим не обеспечивается вторичный механизм эмиссии электронов в ходе

ионных столкновений [283]. Столкновения метастабильных атомов Ar происходят в основном только во вторичных процессах [284], при этом энергия для возбуждения метастабильных уровней Ar составляет 11.6 эВ [283], а для ионизации необходимо более 100 эВ. Энергия электронов во время ТЛ при атмосферном давлении от 100 до 10 кПа достаточна для создания стабильного газового разряда и последующего свечения, но недостаточна для возбуждения ионной люминесценции Ar^+ . Также, следует отметить, что при снижении давления газа менее 2 кПа разряды становятся неустойчивыми, так как вероятность ионизации уменьшается и требуется более высокое напряжение для создания электрического пробоя. Скорость генерации зарядов на поверхностях в ходе механического воздействия становится недостаточной для рекомбинации зарядов, происходит падение потенциала ниже пробивного напряжения с последующим прекращением разрядных явлений. Экспериментальные результаты по ТЛ полимеров в атмосфере различных газов могут позволить выявить механизм возбуждения свечения во время механовоздействия. Например, были исключены радикальные реакции в полимерах, так как они не влияют на интенсивность свечения во время напуска различных газов [281]. Скорость эмиссии фотонов постепенно возрастала в ходе напуска молекулярного азота и аргона, что свидетельствовало об электроразрядной природе ТЛ, отметим что аргон обладает малым сродством к электрону [285], поэтому для аргона электронные лавины образуются намного легче при бомбардировке электронами. В [286] была исследована ТЛ во время механического воздействия алмазным штифтом на плоский диск из натровой извести (смесь NaOH и $Ca(OH)_2$) при разных давлениях в атмосфере аргона. В зависимости от давления газа тип свечения менялся, при давлениях газа ниже 20 Па наблюдались слабые вспышки света, более интенсивные импульсные вспышки возникали в области давлений от 20 до 300 Па, при давлениях выше 10 кПа ТЛ была стабильной без заметных всплесков. Электростатический потенциал на поверхности диска варьировался от 0 до -20 В в диапазоне давлений от 40 Па до 10 кПа, при этом часть положительного заряда накапливалась на конусе, а отрицательный заряд на

поверхности диска, создаваемое таким образом электрическое поле вблизи зоны контакта достаточно для разрядных явлений и последующего возбуждения ТЛ.

В [248] авторами, зарегистрированы линии Ne и Ar во время вскрытия самоклеящихся конвертов в атмосфере неона и аргона. Линии атомов Ne и Ar наблюдаются в красной области спектра. Интенсивное свечение атомов благородных газов по сравнению с линиями N_2 объясняют более низкой диэлектрической прочностью Ne и Ar [287]. В тоже время в атмосфере аргона и неона в спектре ТЛ регистрируются малоинтенсивные линии остаточного молекулярного азота в УФ области. Наиболее интенсивные линии неона в спектре ТЛ соответствует 595 нм, переход $3p(^2[3/2])\text{--}3s(^2[3/2]^0)$, для аргона линия 309 нм Ar^+ соответствует переходу $4d(^2D_{5/2})\text{--}4p(^2P^0_{3/2})$, остальные линии > 570 нм соответствуют основным переходам Ar и Ne [288]. Линии атомов благородных газов также наблюдали в [271, 272], во время механовоздействия на полимерные пленки, содержащие комплексы меди в различной газовой атмосфере, в том числе в гелии и аргоне. ТЛ пленок комплекса в составе полиметилметакрилата, не наблюдалась на воздухе, но легко регистрировались в атмосфере N_2 , Ar и Ne. В спектре ТЛ совместно регистрируются широкий максимум комплекса Cu, а также узкие линии атомов Ne и Ar совпадающие по положению с линиями в спектрах разрядов в атмосфере этих газов [88, 246]. ТЛ в отсутствии комплексов меди в составе пленки практически не наблюдалась, в спектре регистрировались едва заметные линии благородных газов. Пленки полиметилметакрилата, содержащие комплекс EuD4TEA (широко изученный триболоминесцентный материал [82, 99, 115]), обладали высокой интенсивностью ТЛ в атмосфере благородных газов, с основным максимумом при 613 нм, соответствующим свечению иона Eu^{3+} , и линиями атомов Ne и Ar. Авторы на основе предыдущих результатов по люминесценции газов при ТЛ [4, 242] предположили, что электрическое поле, создаваемое механическим воздействием на полимерные пленки приводит к пробое окружающей газовой атмосферы с последующим возбуждением молекул или атомов газа, за счет бомбардировки электронами.

1.3.3 Триболюминесценция твердотельных веществ в атмосфере многоатомных газов

В отличие от благородных газов, напуск которых в большинстве случаев во время ТЛ приводит к заметному росту интенсивности свечения, большинство многоатомных газов тушат газовую и твердотельную компоненты спектров ТЛ. Такое действие газов, согласно модели Ланжевена, на ТЛ в большей степени связано со свойствами газа, в частности с их диэлектрической проницаемостью. Профессор Свитинг на основе экспериментальных результатов показал, что среди использованных газов во время ТЛ некоторых материалов, газовый разряд наиболее вероятен в атмосфере гелия и аргона, менее вероятен в атмосфере воздуха и углекислого газа, практически отсутствует в атмосфере гексафторида серы (элегаз) [242]. Действительно, элегаз широко применяется в электроэнергетике его основные физические и химические свойства глубоко исследованы [289]. При нормальных условиях SF_6 является химически инертным, нетоксичным и термически стабильным газом, относительно экологичным и безопасным, что делает его практически незаменимым материалом в качестве электрического изолятора. Элегаз сильный электроотрицательный газ, обладающий высокой диэлектрической прочностью, напряжение пробоя SF_6 три раза выше, чем у воздуха [290], кроме этого обладает хорошими свойствами теплопереноса, легко восстанавливается при диссоциации в условиях высокого давления в электрическом разряде или дуге, имеет высокий потенциал ионизации, большую массу среди большинства газов и высокое сродство к электрону. Во время механовоздействия на твердотельные вещества в атмосфере многоатомных газов разрядные явления зависят от окружающего атмосферного давления. Так, уменьшение давления приводит к увеличению разрядов, но при достаточно низкой плотности носителей зарядов проводимость резко снижается. Оптимальное давление для газового разряда во время триболюминесценции составляет около 130 Па в атмосфере воздуха и углекислого газа [242]. Во время деструкции кристаллов хлорида натрия в атмосфере гексафторида серы в спектре ТЛ зарегистрировано только свечение самого кристалла, линии молекулярного

азота, наблюдаемые в атмосфере воздуха или благородных газов, полностью подавляются [270]. В тоже время, по оценкам исследователей, электрические поля, создаваемые разрушением кристалла, достаточны для газового разряда во всех рассмотренных газах. Оцененное электрическое поле при разрушении полимерных материалов составляет порядка 10^4 – 10^7 В/см [269], $1.3 \cdot 10^6$ В/см для сульфата лития [150], порядка 10^5 В/см для некоторых органических соединений [291], что достаточно для пробоя диэлектрика в газах в том числе для гексафторида серы при давлении 1 атм [265, 292]. Профессор Чандра и сотрудники в своих работах по ТЛ разных материалов, для некоторых экспериментов, в качестве газовой атмосферы использовали CO_2 [293-295]. Спектры ТЛ кристаллов в атмосфере углекислого газа содержали в основном твердотельную компоненту и совпадали со спектром ФЛ этих веществ, тогда как на воздухе в спектре зарегистрированы также линии N_2 . На основе этих исследований был сделан вывод о том, что ТЛ твердотельной компоненты возникает не за счет переизлучения свечения молекулярного азота [4, 8], так как атмосфера CO_2 полностью подавляла люминесценцию N_2 , при этом в спектре ТЛ наблюдалось интенсивное свечение самого кристалла идентичное по спектру спектрам ФЛ. По-видимому, электрическое поле, возникающее на поверхностях трещин во время механического воздействия на кристаллы одинаково возбуждает молекулы азота и сами кристаллы. В работах [296, 297] авторами в спектре триболоминесценции высушенной крови в атмосфере N_2 и O_2 зарегистрированы ряд полос свечения с максимумами при 262, 321, 422 и 649 нм, источником которых являются газовые разряды, а также люминесценция поли-тетрафторхлорэтиленового зонда. Влияние молекулярного кислорода на эмиссию фотонов и заряженных частиц было рассмотрено в [277] во время механического царапания алюминиевого диска алмазным конусом. Было показано, что интенсивность излучения фотонов была очень низкой. На коэффициент трения и отношение положительного и отрицательного заряда давление O_2 не повлияло. В спектре ТЛ в атмосфере молекулярного кислорода, также зарегистрированы ряд линий при 778 и 845 нм, авторы предположили, что они обусловлены свечением

O_2 (электронный переход $b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$ [298]). Эти результаты являются свидетельством того, что отсутствие свечения O_2 в атмосфере воздуха, связано с заметно низкой интенсивностью свечения ТЛ в атмосфере кислорода, чем в атмосфере молекулярного азота. Интенсивность линий азота в воздухе намного превышает интенсивность линий кислорода, и спектры ТЛ на воздухе в основном совпадают со спектрами в атмосфере N_2 . Это связано с тем, что электрическая прочность, необходимая для образования газового разряда в атмосфере O_2 , намного выше, чем в N_2 , напряженность электрического поля достаточна для возникновения разрядов в азоте, но недостаточна в атмосфере кислорода. Также в этой работе [277] во время механического воздействия на сапфирный диск в атмосфере молекулярного водорода была зарегистрирована узкая линия при 657 нм, соответствующая излучению $H\alpha$ 656 нм в спектрах водорода [298]. Интересные результаты были получены во время исследования ТЛ, возбуждаемой с помощью трения стержня из диоксида кремния по диску из циркония, стабилизированного окисью иттрия (YSZ) в атмосфере CO_2 [299]. Было обнаружено, что средняя интенсивность фотонов, испускаемых в CO_2 , в 30 раз выше, чем на воздухе. В спектре ТЛ в атмосфере углекислого газа зарегистрированы максимумы при 815, 920 и 960 нм. Люминесцентные свойства во время механовоздействия на рассмотренные материалы, авторы связывают с механохимическими процессами в зоне контакта. Известно, что диоксид циркония используется в качестве адсорбента, на его поверхности могут происходить химические реакции [300]. Анализ элементного состава стабилизированного иттрием циркониевого диска до и после механообработки заметно менялся, это свидетельствовало о химической реакции на поверхностях. Например, реакции с парами воды, содержащимися в атмосфере воздуха [301] с последующим образованием $Y(OH)_3$, который чувствителен к содержанию углекислого газа с возможным образованием бикарбонатов [302]. Авторы предположили, что ТЛ возникает в результате химической реакции, то есть в результате хемилюминесценции. Максимум при 815 нм обусловлен присутствием на поверхности диска бикарбонатов, которые возбуждались при электронном

переходе $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ [303, 304], люминесценция при 910 нм обусловлен переходами от донора к акцептору в YSZ, максимум при 960 нм появляется из-за примесей и нарушения структуры в кристаллической решетке. Также выявлен рост интенсивности ТЛ во время увеличения скорости механовоздействия, из-за большего количества механической энергии и разрядных явлений в ходе скольжения, приводящего к увеличению количества возбужденных электронов и ионов.

Во время механовоздействия на аморфные полимерные пленки содержащие комплексы меди (обладающие интенсивной люминесценцией во время деструкции) в атмосфере CO_2 и вакууме (0.5 Торр) в спектрах ТЛ зарегистрирована только твердотельная компонента, свечение комплекса Cu , газовая компонента (люминесценция молекулярного азота) отсутствует [271]. Напуск азота полностью подавил ТЛ этих материалов. Во время механического воздействия, при разрушении кристаллических тел образуются трещины с противоположно заряженными поверхностями, возникает электрическое поле в кристаллическом слое [88]. В случае механовоздействия на полимеры также образующаяся трибоэлектризация обеспечивает достаточное электрическое поле для последующего газового разряда [254], в спектре ТЛ на воздухе, при этом регистрируются линии молекулярного азота. Тушение свечения при ТЛ полимерных материалов в атмосфере SF_6 свидетельствует, как было отмечено выше, о том, что гексафторид серы обладает хорошим изолирующим свойством и высокой диэлектрической прочностью, потенциалом ионизации, большой массой и высоким сродством к электрону [242]. Из литературы известно, что в разрядных кристаллах возбуждение ТЛ может происходить не только за счет переизлучения УФ свечения азота, но и в результате прямого возбуждения бомбардировкой электронами [4, 242]. В аморфных полимерных пленках содержащих комплексы меди, ТЛ может включать оба механизма возбуждения свечения, что частично подтверждается регистрацией ТЛ в атмосфере CO_2 , где происходило тушение линий N_2 , при этом свечение комплекса Cu наблюдалось. В тоже время следует отметить, что в отличие от полимеров с комплексами меди, индивидуальные

кристаллы чистого комплекса Cu не содержали линии молекулярного азота. В тоже время слабая люминесценция во время механовоздействия на эти кристаллы в атмосфере элегаза регистрировалась. Из этих сравнительных результатов следует, что во-первых ТЛ в атмосфере SF₆ не может быть связана с симметричностью кристаллической структуры, во-вторых наблюдаемое свечение позволяет предположить альтернативные механизмы возникновения ТЛ этих материалов, без участия газового разряда. Схожие результаты по влиянию газов на ТЛ были получены в [272], где рассмотрены триболоминесцентные комплексы пиридинофана меди, пленки полиметилметакрилата, содержащей комплексы EuD₄TEA и флуоресцентный краситель 9,10-дифенилантрацен в атмосфере различных газов. ТЛ отсутствовала в атмосфере SF₆, тогда как в вакууме и в атмосфере CO₂ наблюдалось только твердотельная компонента спектра ТЛ, линии молекулярного азота в УФ области полностью подавлялись.

1.3.4 Триболоминесценция в атмосфере углеводородных газов

Выше было отмечено, что триболоминесценция, имеет сложный спектральный состав, а именно наряду с люминесценцией самих кристаллов регистрируется свечение различных газообразных эмиттеров [8, 88, 242]. Несмотря на скромные результаты по ТЛ твердотельных материалов в атмосфере различных газов, в настоящее время можно утверждать, что кроме линий азота в спектрах ТЛ можно зарегистрировать линии атомов напускаемых благородных газов [242, 248, 271, 272], а также продуктов разложения некоторых многоатомных газов [88]. Кроме того, установлено, что напуск этих газов сопровождаются эффектами усиления, или тушения свечения кристаллов и азота во время механовоздействия. В этом разделе будет описаны результаты по мханолюминесценции и трибоземиссии в атмосфере углеводородных газов. Большинство исследований проведены профессором Накаяма и сотрудниками. В этих работах описана триболоминесценция при деструкции нефотолюминесцентных твердотельных материалов в атмосфере некоторых углеводородных газов [246, 247, 277, 280]. Например, в [305] авторы исследовали

трибоэмиссию заряженных частиц и фотонов во время механовоздействия на керамические материалы в атмосфере углеводородных газов. Измерены характеристики отрицательно/положительно заряженных частиц, фотонов и коэффициента трения при растирании дисков оксида алюминия в атмосфере углеводородных газов. Было показано, что интенсивность излучения заряженных частиц и фотонов представляет собой сумму зарядов, накопленных за определенное время механовоздействия, всплеск частиц происходит импульсами, после серии импульсов излучение заряженных частиц может внезапно исчезнуть. Показано, что трибоэмиссия заряженных частиц и фотонов наблюдалась в предельных углеводородах, это свидетельствовало об образовании заряженных частиц в ходе механического воздействия на различные керамические материалы, обработанные подобным углеводородным составом. Обнаружено снижение интенсивности излучения фотонов при увеличении длины цепи молекулы углеводорода (от метана до бутана) при этом изомеризация бутана не влияет на интенсивность излучения фотонов. По сравнению с излучением фотонов, интенсивность заряженных частиц снижается плавно, но более резко при переходе от метана до бутана. В ходе такого воздействия напряженность электрического поля, создаваемая в результате разделения противоположно заряженных зарядов на поверхности трещин, составила около 10^6 – 10^7 В/см [306]. Такие сильные поля достаточно легко разряжают газовую атмосферу (необходимо около 10^4 – 10^5 В/см [275]), создавая потоки заряженных частиц:



При этом интенсивность эмиссии отрицательно и положительно заряженных частиц во время механодеструкции в атмосфере различных газов линейно возрастала с ростом коэффициента ионизации. Ионизация молекул газов происходила при минимальном напряжении, однако она увеличивалась по мере

увеличения длины цепи углеводородного газа [275]. Образующиеся в ходе ионизации углеводородных газов, (в результате разрядных явлений во время механодеструкции) электроны могут в последующем присоединяться к окружающим молекулам углеводородного газа с образованием отрицательных ионов. В итоге зона воздействия алмазного конуса на диск будет состоять из всех типов заряженных частиц (электроны и положительные/отрицательные ионы) создавая в зоне контакта состояние плазмы (трибоплазмы) [277].

В последующем в [307] авторами были продолжены исследования по эмиссии отрицательно/положительно заряженных частиц и фотонов во время механовоздействия алмазного конуса на Si_3N_4 диск при разных давлениях бутана. Обнаружено, что интенсивности трибоэмиссии заряженных частиц и фотонов становятся максимальными при определенных давлениях бутана. В зоне контакта наблюдается образование полимероподобных высокомолекулярных соединений, уменьшается износ контактирующего материала. Образование полимерных продуктов происходит в результате механохимических реакций во время деструкции этих материалов, данные полимероподобные соединения за счет адгезии на поверхности покрывают твердотельные материалы, снижая в последующем трение и износ. В [246, 247] авторами были зарегистрированы спектры ТЛ в атмосфере метана (Рисунок 1.5). В спектрах газового разряда во время механовоздействия наблюдался интенсивная полоса при 430 нм и слабый максимум при 390 нм. Данные полосы были отнесены к люминесценции радикала CH . Отметим, что максимум при 314 нм для CH (переход $\text{C}^2\Sigma - \text{X}^2\Pi$) не удалось однозначно идентифицировать в спектре газового разряда, тогда как в спектре триболюминесценции данный максимум наблюдается, отличие спектров авторы связали с условиями экспериментов проводимых при разных давлениях газа.

Отметим, что электронно-возбужденные состояния метана склонны к диссоциации на фрагменты, в спектрах газового разряда помимо нейтральных частиц, можно обнаружить слабые полосы CH^+ . В атмосфере ацетилена и этилена в разряде возможна регистрация C_2 (система полос Свана) в видимой области спектра, соответствующий электронному переходу $d^3\Pi_u \rightarrow a^3\Pi_g$ [298, 308]. Таким

образом, в спектрах свечения в разрядах углеводородных газов, основными источниками люминесценции являются продукты разложения этих газов (СН и С₂).

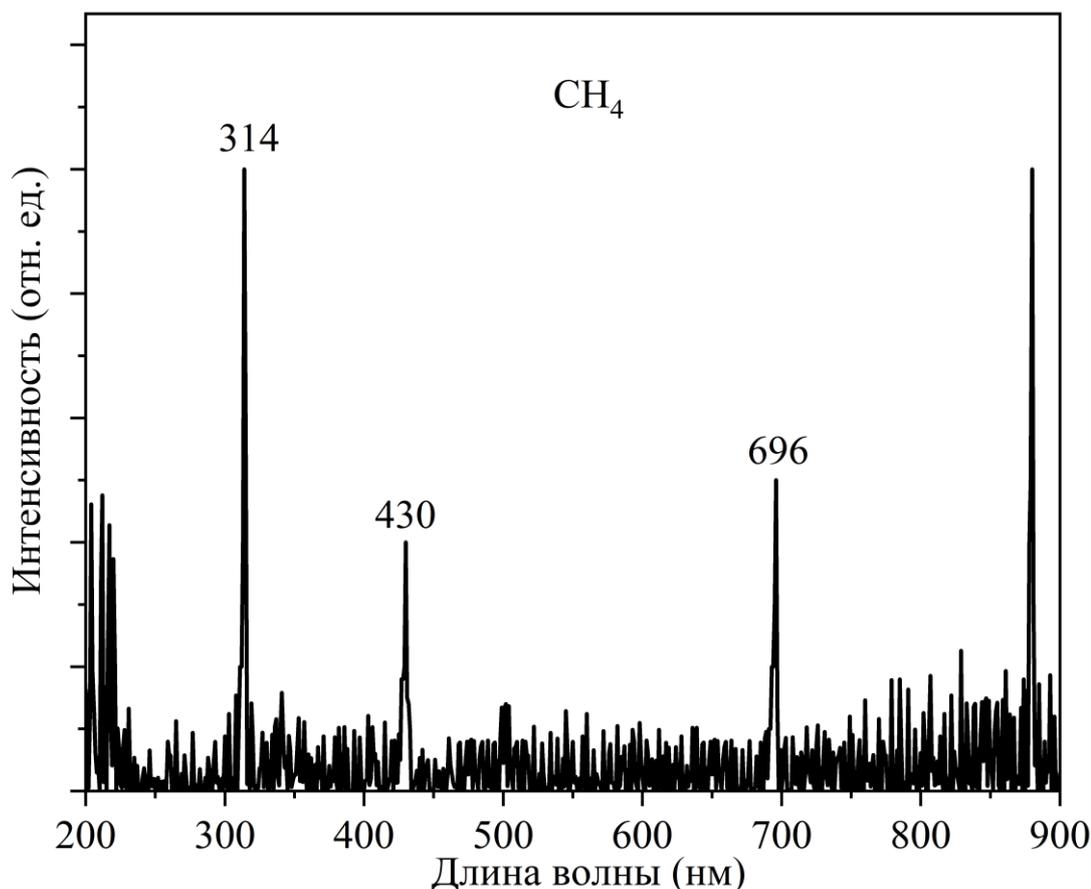


Рисунок 1.5 – Спектры ТЛ во время механического воздействия на сапфирный диск алмазным конусом в атмосфере метана [246]

В [246] исследована ТЛ некоторых твердотельных соединений во время напуска этана и пропана. В спектре ТЛ практически не наблюдались линии и полосы продуктов разложения этих газов. Обнаружено, что увеличение числа атомов углерода (от метана к бутану) приводит к снижению/тушению интенсивности ТЛ [305]. Позднее в работе [248] были зарегистрированы спектры ТЛ, наблюдаемой во время отклеивания самоклеящихся конвертов в атмосфере ацетилена. Отметим, что диэлектрическая прочность С₂Н₂ на 10% больше, чем у N₂ [287], тем не менее, разряды возникали, и в спектрах ТЛ наблюдалось синее свечение молекул отбеливателя бумаги (триазиламиностильбеновые красители). В области 300–350 нм, а также 400–500 нм слабые линии и полосы, на

уровне шумов, не соответствовали основным излучателям ТЛ (свечению N_2 , OH , CH и C_2). Было также отмечено, что тушение линий молекулярного азота в УФ области в атмосфере ацетилена, является доказательством возбуждения молекул отбеливающего состава бумаги не за счет переизлучения N_2 , а в результате рекомбинации зарядов в электрическом поле или бомбардировки электронами, возникающими при разрядах.

Таким образом, из анализа литературы можно отметить, что газовая компонента спектра ТЛ твердотельных веществ была рассмотрена эпизодически. Особенно ТЛ в атмосфере углеводородных газов [246, 305, 307]. Однако, газовая компонента спектра ТЛ играет важную роль в формировании свечения во время механовоздействия на твердотельные вещества. Изучение газовой компоненты позволит получить новые сведения об условиях возбуждения триболоминесценции твердотельных веществ, например, с регистрацией продуктов механохимических реакций в исследуемых системах в атмосфере различных газов. Это позволит оптимизировать методику получения люминесценции при механовоздействии. Тушащие и активирующие действия некоторых газов даст возможность выяснить закономерности образования и дезактивации электронно-возбужденных состояний ТЛ материалов. Выявление люминесцентных свойств материалов с учетом их взаимодействия с окружающей кристаллы атмосферой позволит получить новые результаты в ходе исследования ТЛ в гетерогенных системах, с возможностью дальнейшего использования газовой составляющей ТЛ для спектрально-люминесцентной методики определения окружающей атмосферы и контроля за механохимическими процессами, имеющих место в подобных системах.

1.4 Триболоминесценция, индуцированная ультразвуковым воздействием

Свечение, возникающее во время деструкции твердотельных веществ или при ультразвуковом воздействии на жидкости и суспензии, создает интерес исследователей из-за возможности применения этих видов люминесценции для

аналитических методик, а также интенсификации химических процессов, происходящих при механической и ультразвуковой обработке твёрдых тел, растворов и суспензий [88, 309-316]. Очевидно, что ультразвук становится распространенным лабораторным инструментом, который все чаще используется для проведения механохимических реакций в жидкостях/суспензиях за счет акустической кавитации, в том числе с регистрацией свечения такого воздействия. Отметим, что основным методом исследования люминесценции, независимо от способа ее возбуждения, является регистрация спектра свечения. Однако, например, некоторые ТЛ материалы обладают слабой люминесценцией, что затрудняет изучение спектрально-люминесцентных характеристик во время механодеструкции твердотельных веществ. В связи с этим возникает необходимость увеличения интенсивности свечения во время механовоздействия на твердотельные соединения. Одним из способов усиления интенсивности ТЛ является высокоскоростное механовоздействие на ТЛ материалы, например, с помощью ультразвука [317-322]. В мелкодисперсных системах интенсивное ультразвуковое воздействие и созданная ударная волна может привести к высокоскоростным столкновениям частиц с возбуждением интенсивной ТЛ [311, 318-320]. Следует отметить, что сонолюминесценция может наблюдаться и в чистых твердотельных материалах [317, 323-325]. Свечение в объемных телах и порошкообразных веществах, по-видимому, возникает в центрах люминесценции (дефектах кристаллов) при воздействии на них акустических полей [323]. Например, в [358] авторы подробно исследовали сонолюминесценцию кристаллофосфора ZnS. Механизм возникновения свечения при ультразвуковом воздействии на объемные кристаллы и порошки связан с образованием точечных дефектов, генерируемых акустической волной, свечение возникало из центров люминесценции ZnS обусловленных дефектами и вакансиями цинка и излучательными переходами свободных электронов внутри зоны проводимости.

В гетерогенной системе, например, в суспензиях при ультразвуковом воздействии, акустическая кавитация вызывает повреждение и модификацию поверхности мелких частиц в жидкости за счет высокоскоростных столкновений

[326-330] и сонофрагментации [331-333]. В большинстве случаев интенсивность ТЛ сильно зависит от силы и скорости механовоздействия на твердотельное вещество. В работе [318] авторы с помощью ультразвукового воздействия на суспензии органических кристаллов в алканах зарегистрировали свечение, интенсивность которого в 1000 раз превышала интенсивность ТЛ, наблюдаемой при обычном растирании этих кристаллов. В качестве основы суспензии использовали известные триболоминесцентные кристаллы сахарозы и резорцина, с интенсивной газовой и твердотельной компонентой спектра ТЛ [11, 241, 242, 251, 334]. При обычном растирании кристаллов, например сахарозы в додекане, насыщенном N_2 , интенсивность линий азота снижалась, по сравнению с ТЛ в атмосфере воздуха [318], что было связано с рядом факторов: попадание жидкости в трещины, уменьшение разрядных явлений, низкая растворимость N_2 в додекане и некоторые другие особенности [311]. Напротив, воздействие на эту суспензию ультразвуком приводило к заметному росту интенсивности линий N_2 по сравнению с обычной ТЛ сахарозы на воздухе [318] (из-за увеличения количества столкновений частиц в системе с последующим их разрушением и генерацией разрядов в результате акустической кавитации). Действительно, скорость ударной волны при ультразвуковом воздействии может достигать 100 и более м/с в отличие от обычного растирания (~ 0.1 м/с). Для выявления основных причин роста интенсивности N_2 , авторы провели сравнительные эксперименты во время ультразвуковой обработки суспензий кристаллов содержащих не только газовую, но твердотельную компоненту спектра ТЛ (то есть собственное свечение кристаллов). В зависимости от роста интенсивности твердотельной или газовой компоненты ТЛ можно выявить механизм возникновения люминесценции во время ультразвукового воздействия на суспензии. Если повышение интенсивности связано с количеством столкновений, то возрастает газовая и твердотельная компонента спектра ТЛ, если увеличивается сила разрушения, в спектре наблюдается в основном рост интенсивности свечения N_2 [242, 334]. В ходе ультразвукового воздействия на суспензию кристаллов резорцина (с интенсивной фотолюминесценцией в области 290 – 360 нм) в додекане,

насыщенном молекулярным азотом, в спектре ТЛ зарегистрированы интенсивные линии N_2 , люминесценция самих кристаллов практически не наблюдалась (в отличие от обычного растирания этих кристаллов). Рост свечения молекулярного азота при ультразвуковой обработке суспензии резорцина характерен во всех алканах (от гексана до гексадекана) [311]. В области спектра 600-850 нм регистрировались линии N_2 , соответствующие переходу $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ [319]. Ранее, для ТЛ при обычном растирании резорцина линии молекулярного азота в ИК области не были зарегистрированы [251, 334]. Очевидно, что при классической триболюминесценции кристаллов резорцина интенсивность газовой компоненты в данной области достаточно слабая. Авторами [318-320] были проведены эксперименты по регистрации свечения во время ультразвукового воздействия на органические суспензии насыщенные различными газами (Ar, Ne, He, O₂, CO₂, CH₄, SF₆). При стандартном растирании резорцина в гексадекане, барботированном гелием, наблюдалось только свечение кристаллов [311, 318], однако при акустической кавитации в этой суспензии зарегистрированы интенсивные линии He и линии N_2 . В спектре ТЛ, возникающая при сонолизе насыщенного гелием суспензии кристаллов резорцина в гексадекане, регистрируются линии атомов и радикалов: He⁺ (~77 эВ, выше 1s состояния He), полосы Свана C₂ ($d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$), СН ($A^2\Delta - X^2\Pi$) и линия H _{α} . При напуске в суспензию кислорода дополнительно наблюдалось свечение O, CO, CO⁺ и CO₂⁺ [318], которое ранее не регистрировалось при обычной ТЛ. Свечение атомов, радикалов и молекул, возникающих в спектрах ТЛ суспензий в этих системах, связано с механохимическими реакциями в жидкой и твердотельной фазе. Например, в сравнительных экспериментах по обработке суспензий ультразвуком в додекане и дейтерированном додекане зарегистрированы полосы СН и CD, что указывало на люминесценцию из жидкой фазы. То есть полученные результаты свидетельствовали о том, что основную роль в люминесценции играют летучие продукты сонолиза жидкости, к тому же использование алканов с низким давлением пара (воздействие ультразвука на них увеличивает количество продуктов сонолиза [335]), наблюдается увеличение отношения СН и H к He.

Образование CO , CO^+ и CO_2^+ , возникающих во время ультразвукового воздействия на суспензии в атмосфере кислорода, связано с химическими реакциями в результате электрического пробоя и сонолиза углеводородов. Чувствительность ТЛ органических суспензий к свойствам жидкости позволила авторам выявить то, что чем ниже давление паров жидкости, тем сильнее коллапс. Соответственно, создаваемая акустической кавитацией, ударная волна приводит к более интенсивной ТЛ. Например, во время ультразвуковой обработки суспензии резорцина, насыщенной He, в различных алканах обнаружено, что интенсивность линий атома гелия увеличивалась в десять раз при замене жидкости от декана (давление паров 2.7 Торр) до гексадекана (0.007 Торр) [311]. Высокая интенсивность свечения, а также новые светоизлучающие продукты (He^+ , H_α , C_2 , CN , CO и CO^+) механо- и сонохимического разложения суспензий в ходе ультразвукового воздействия, позволили выявить некоторые характеристики образующейся разрядной плазмы [311, 320]. По спектрам ТЛ суспензий кристаллов резорцина, насыщенных He, определены давление, температура, электронная плотность и энергия электронов в разряде. Давление газа во время механодеструкции рассчитывалась по скорости разрушения и продолжительности ТЛ [20, 251], после определяли диффузию газа в образовавшуюся пустоту с использованием закона диффузии Фика [336], давление газа составило ~ 0.1 бар. Температуру вычисляли по распределению интенсивности колебательно-вращательных линий, так как плазма неравновесная [311]. В такой плазме вращательная, колебательная и электронная температура могут быть различными. Путем моделирования полос CN ($A^2\Delta - X^2\Pi$) по экспериментальным спектрам ТЛ суспензий определены температуры тяжелых атомов. Полученные температуры составили 405 ± 22 К (для вращательных переходов с низкой энергией) и 4015 ± 730 К (для вращательных переходов с более высокой энергией). Такое распределение могло возникнуть из-за реализации механизма возбуждения с частичной вращательной релаксацией в результате переноса энергии при столкновениях. Подобная заселенность вращательных уровней CN наблюдается и в разряде в алканах [337, 338]. Электронную плотность определяли по

штарковскому уширению линии H_{β} и HeI [320]. Штарковское уширение связано со столкновениями излучателя с заряженными частицами в непосредственной близости от излучателя по эффекту Штарка, и является результатом кулоновских взаимодействий между излучающими и заряженными частицами в плазме. Для определения электронной плотности часто используют бальмеровскую серия водорода, линия H_{β} [258, 339, 340]. Линии H_{β} и HeI зарегистрированы в спектре ТЛ высокого разрешения суспензий кристаллов резорцина в додекане, насыщенных He [320]. Возбужденные атомы H образовывались в результате разрядных явлений и разложения H_2 , CH_4 и C_2H_2 (продукты сонолиза додекана) [311, 335]. При ТЛ суспензии рассчитанное уширение за счет эффекта Штарка составило 0.55 \AA , что дало плотность электронов около $1.3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Электронная плотность, вычисленная по форме линий $4D-2P$ HeI при 447,1 и 492,1 нм [341-343] в спектре ТЛ суспензий составила порядка $10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$, что полностью согласовывалась со значением, определенным по линии H_{β} . Также была оценена энергия электронов по отношению интенсивностей линий HeI к HeII в спектре ТЛ суспензий насыщенных гелием. Для плазмы, образующейся во время ультразвуковой обработки суспензий, авторы [320] использовали столкновительно-радиационную модель, которая включает ступенчатые процессы возбуждения и перераспределения. Определение энергии электронов проводили путем сравнения интенсивностей линий HeI при 587.6 нм и HeII при 468.6 нм [344]. Для ТЛ суспензий отношение HeII/HeI составило 0.035, энергия электрона ~ 3.5 эВ (эффективная $T_e \sim 41\ 000$ K). На основе полученных результатов выявлено, что характеристики плазмы, образующейся при разряде во время ТЛ суспензий, наиболее близки к микрозарядам в атмосфере, с температурами тяжелых атомов, близкими к температуре окружающей среды, электронной плотностью $10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и энергией электронов до 10 эВ [337, 345-348]. Таким образом, благодаря заметному увеличению интенсивности газовой компоненты ТЛ, возникающей при ультразвуком воздействии на суспензии органических кристаллов в алканах, авторами [318-320] было обнаружен ряд новых светоизлучающих продуктов: атомов, молекул радикалов и ионов. Регистрация

линий и полос этих продуктов показала, что разряды, возникающие во время трибололюминесценции, являются высокорективными, с энергией, достаточной для протекания химических реакций, играющих важную роль в механо-/сонохимических процессах.

В работе [349] авторы исследовали физико-химические эффекты во время акустической кавитации на границе раздела вода-стекло. После ультразвукового воздействия твердотельная поверхность изучалась с помощью электронного микроскопа. Разрушение твердотельной поверхности сильно зависело от условий эксперимента (расстояние от волновода, интенсивность звука, время обработки ультразвуком и т.д.). Химический анализ воды после сонолиза показал, что схлопывание пузырьков на границе раздела вода-стекло не только инициирует механическую эрозию, но и ускоряет процессы выщелачивания компонентов стекла. Разработанный химический подход, путем анализа освободившихся элементов, содержащихся в стекле, от условий обработки ультразвуком может позволить исследовать эрозию подобных поверхностей. Полученные результаты закладывают основу для дальнейшего изучения свойств материалов на основе стекла в условиях акустической кавитации. В [321] авторы обнаружили люминесценцию под действием акустической кавитации на границе раздела вода-твердое тело (спеченные гранулы $(\text{Ce}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})\text{PO}_4$ на подложке). При ультразвуковой обработке данных гранул в спектре (диапазоне 250-700 нм) наблюдалось свечение, состоящего из широкого континуума, наложенного на нее полос ОН радикала [350], а также свечение Tb(III) ($f-f$ переход) совпадающее со спектром ФЛ ортофосфатов церия, легированных Tb(III) [351-353]. Свечение Tb(III) в спектрах обладало максимальной интенсивностью непосредственно на поверхности подложки [321]. Такое поведение свечения Tb(III) в спектрах СЛ свидетельствовало о том, что люминесценция является результатом возбуждения твердой фазы, а не возбуждения растворенных ионов тербия или дисперсных частиц, образующихся в ходе сонолиза. Полученные результаты показали, что основным механизмом возбуждения является переизлучение свечения испускаемого схлопывающимися кавитационными пузырьками

(сонофотолюминесценция), а не за счет ударной волны или тепловых эффектов, возникающие в ходе ультразвуковой обработки. Далее в [322] во время ультразвукового воздействия на кремниевую пластину в воде, насыщенной аргоном, были зарегистрированы линии атома Ar (переходы $4p - 4s$) [354, 355], которые не наблюдаются при СЛ воды насыщенной аргоном [356]. Спектр данной сонолюминесценции также состоял из широкого континуума [321, 356], на который накладывались линии и полосы. Авторы предположили, что люминесценция аргона возбуждается в результате механической деформации твердого тела – триболюминесценции [88, 357].

В [358] была разработана методика измерения мощности ультразвука с помощью чувствительной триболюминесцентной пленки. Так как ультразвуковая технология в последнее время широко применяется в различных областях науки и техники, возникает необходимость регулирования мощности облучения, для обеспечения безопасности при проведении диагностики систем. Например, в медицине необходимо знать выходную мощность, которая может быть вредна для здоровья человека. Определение мощности также необходимо при ультразвуковом неразрушающем контроле материалов, ультразвуковой сварке и при проведении сонохимических синтезов. Стандартные методы измерения мощности в большинстве случаев не дают информацию о её пространственном распределении на поверхностях ультразвукового преобразователя [359-361], или требуют больших затрат времени и средств на измерения [362, 363]. Экспериментально было найдено, что между мощностью и интенсивностью ТЛ в ходе ультразвукового воздействия наблюдается линейная зависимость, что позволяет оценить мощность ультразвука в режиме реального времени. Путем регистрации свечения с поверхности ТЛ материала можно также визуализировать пространственное распределение мощности ультразвука. Так в [364] авторы использовали ТЛ для визуализации и измерения интенсивности ультразвуковых волн. Интенсивность свечения зависит от вида ТЛ материала, мощности ультразвука и некоторых других параметров. Была выявлена деградация метиленового синего, во время ультразвуковой обработки смеси растворов с TiO_2

и ТЛ материала, содержащего алюминат стронция, легированного европием. Показано, что триболоминесценция, индуцированная ультразвуком, является источником для фотоактивации фотокатализатора TiO_2 . Хороший триболоминесцентный отклик на ультразвук проявил люминофор $(\text{Ca},\text{Sr})\text{ZnOS}$, легированный Mn^{2+} [365]. В зависимости от положения люминофора, отдаленности ультразвукового преобразователя и мощности, сильно менялась интенсивность ТЛ. Распределение свечения ТЛ в пространстве создает возможность использования ТЛ для определения интенсивности ультразвука в объеме и применения для мониторинга контроля распространения ультразвуковых волн. Например, недавно в [366] сообщалось о ТЛ CaZnOS , легированного Er^{3+} , индуцированной ультразвуковым воздействием. Люминесцентные свойства данного люминофора зависели от температуры окружающей среды. Известно, что в ходе ультразвукового воздействия часто возникает локальный нагрев [367]. В данном случае [366], во время ультразвукового воздействия на воду при акустической мощности 10 Вт, наблюдалось повышение на 7.8 К, при 80 Вт - на 20.7 К. Было обнаружено изменение соотношения интенсивностей свечения полос Er^{3+} 530 нм (${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) и 545 нм (${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$). Отношение интенсивностей увеличивалось с повышением температуры в соответствии с больцмановским распределением вероятности перехода, подобное также наблюдалось и для Sm^{3+} (${}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$) [368], Nd^{3+} (${}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$) [369]. Чувствительность к температурному изменению составила 0.003 K^{-1} в диапазоне температур от 287 до 341 К. Полученные результаты могут позволить осуществлять контроль одновременного свечения и нагрева (термометрии) в ходе ультразвукового воздействия.

В последнее время также развивается метод анализа веществ, основанный на сонолюминесценции нерастворимых наночастиц в коллоидных суспензиях [370-375]. Обнаружена атомарная или ионная люминесценция наносуспензий в воде, серной/фосфорной кислоте и в некоторых органических растворителях [370, 371, 375]. Сонолюминесценция наблюдалась в коллоидных суспензиях пористых наночастиц SiO_2 , содержащих люминесцирующие добавки. Особенностью метода

также является то, что для возбуждения свечения используется метод однопузырьковой сонолюминесценции в режиме движущегося пузырька [376-378]. Данный способ позволил определять вещества/элементы при более низких концентрациях, чем при обычной многопузырьковой сонолюминесценции в растворах а также регистрировать элементы, сонолюминесценцию которых не была ранее обнаружена этим способом. Данная методика регистрации и определения веществ по спектру сонолюминесценции может стать новой разновидностью спектрально-люминесцентного анализа [375, 379]. Также в [380] были использованы полупроводниковые наночастицы $ZnO-NH_2$ для увеличения интенсивности сонолюминесценции водных растворов. Наличие наночастиц в жидкой среде позволило уменьшить интенсивность ультразвука, необходимую для формирования кавитации [381], благодаря своей структуре, шероховатой и пористой поверхности, а также адсорбированным газам. Наночастицы за счет усиления эффектов инерционной кавитации, нестандартных свойств оптического поглощения и испускания света, увеличивающих интенсивность свечения, могут действовать как визуализирующие контрастные агенты для сонолюминесценции. Наблюдаемый феномен увеличения интенсивности сонолюминесценции с помощью наночастиц, можно использовать для обеспечения контроля спектральных характеристик свечения, а также использовать ультразвук с меньшей интенсивностью, что может позволить избежать тепловых эффектов. Например, авторами [380] экспериментально было обнаружено, что в присутствии наночастиц порог кавитации, при которой возникает свечение, составляет около 0.45 Вт/см^2 в отличие от сонолюминесценции в чистой воде (0.6 Вт/см^2). Такие же эффекты наблюдались в присутствии других диспергированных в воде частиц (SiO_2-NH_2) [380]. Таким образом, способность наночастиц увеличивать интенсивность сонолюминесценции при низкой акустической мощности и их поглощение, например, живыми клетками [382-384] позволяют использовать их для выявления механизма эффектов кавитации и сонолюминесценции в клетках и биологических средах.

1.5 Заключение к литературному обзору

Из анализа литературы можно отметить, что наиболее заметный прогресс в области изучения ТЛ различных твердотельных веществ достигнут в последнее десятилетие. Обнаружено большое количество ТЛ материалов и способы их монтирования в сложные конструкционные объекты с регистрацией триболоминесценции и контролем за их разрушением. В настоящее время в атмосфере воздуха надежно установлено наличие двух компонент спектра свечения при ТЛ твердотельных кристаллических материалов. А именно газовую (линии N_2 в УФ области) и твердотельную компоненту спектра ТЛ в основном идентичную спектру ФЛ кристаллов. Большинство исследователей в своих работах описывают ТЛ веществ с интенсивной твердотельной компонентой спектра ТЛ, подходящих для выявления деструкции путем регистрации света с участков, подвергаемых разрушающему воздействию. Газовая компонента спектра ТЛ твердотельных веществ изучено слабо, также мало сведений о люминесценции (кроме N_2) и влиянии других газов на ТЛ.

Среди наиболее исследованных веществ, обладающих ТЛ, можно отметить кристаллофосфоры: сульфид цинка, алюминат стронция, допированные в основном редкоземельными элементами, а также некоторые полиароматические углеводороды и комплексы лантанидов со сложными органическими лигандами. Соединения лантанидов благодаря своим яркостным и спектральным характеристикам являются удобным материалом для выявления механизма ТЛ, в том числе в атмосфере различных газов.

В литературе также есть несколько работ, посвященных новому виду триболоминесценции суспензий, возбуждаемой ультразвуковой кавитацией. Авторами было показано, что интенсивность данного вида люминесценции в большинстве случаев превышает интенсивность ТЛ кристаллов или сонолюминесценции жидкой основы. Высокий выход свечения и более богатый спектр позволил получить авторам этих работ новые сведения о газовой компоненте спектра люминесценции. При насыщении суспензии газами во время ультразвуковой обработки зарегистрировано свечение этих газов и некоторых

продуктов химических реакций. Однако, изучение триболюминесценции суспензий было рассмотрено в ограниченном круге жидкостей и требует дальнейших детальных исследований.

Таким образом, представленный литературный обзор показывает, что исследования в этой области находятся на начальном этапе, развитие данного направления позволит выявить основные механизмы триболюминесценции кристаллов и суспензий, что заложит основу для дальнейшего развития, а также создания современных аналитических технологий с использованием ТЛ для практических целей.

Глава 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Исходные реактивы и растворители их очистка

В работе исследовались кристаллы неорганических солей марки «хч»: $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$); $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; NaNO_2 ; NaNO_3 . Замену молекул H_2O на D_2O в кристаллогидратах сульфатах лантанидах ($\text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$) осуществляли в два этапа. В начале проводили обезвоживание в муфельной печи при $T = 360^\circ\text{C}$ (Tb и Dy) и 375°C (Eu) [14], после добавляли D_2O с небольшим избытком (для достижения состава кристаллогидрата $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{D}_2\text{O}$) к охлажденной в атмосфере сухого аргона безводной соли. Коммерческие ZnS (легированный Cu не более 0.1%), $\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99.9% Sigma-Aldrich), $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.95 % Sigma-Aldrich), поликристаллы C_{60} (99.5% Sigma-Aldrich), C_{70} (98% Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Транс-стильбен, антрацен, фенантрен, тетрацен, пирен и коронен чистые для флуоресценции приобретены у Sigma-Aldrich. Нафталин и п-терфенил сцинтилляционного качества перед использованием перекристаллизовывали из бензола. Кристаллы комплекса Cp_2MCl_2 (98%, $\text{M} = \text{Hf}, \text{Ti}, \text{Zr}$) были приобретены у Merck, большинство других цирконоценов ($\text{O}(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{CpZrCl}_2$, $(\text{CpMe})_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrCl}_2$, $(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$, *meso*- $\text{Me}_2\text{C}(2\text{-Me-4-Bu}^t\text{-Cp})_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Me}_2\text{C}(3\text{-Bu}^t\text{-Cp})_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CpMe}_4)_2\text{ZrCl}_2$, $(\text{CpBu}^t)_2\text{ZrCl}_2$, 2-Me-4-Ph-5-OMe-6-t-Bu-indenyl, (1-(3,5-F₃C-Ph)-2,3-Me-C₅H₂)₂ZrCl₂, $(\text{CpPh})_2\text{ZrCl}_2$, (1,3-Ph-C₅H₃)₂ZrCl₂, $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$, *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(4,7\text{-MeIndC}_9\text{H}_9\text{S}_2)$, IndCpZrCl_2 , *rac*- $\text{Me}_2\text{CInd}_2\text{ZrCl}_2$, *rac*-BiPhen(Ind)₂, *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_2[\text{a}]\text{Naphth}, 2\text{-Me-Ind})$, *rac*- $\text{H}_2\text{CInd}_2\text{ZrCl}_2$) были синтезированы в лабораториях Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН [385-387].

Органические растворители (бензол, толуол, п-ксилол, пентан, додекан, гексадекан ($\geq 99\%$)), были приобретены у Acros organics, алканы (гексан, гептан, октан, декан, ундекан и пентадекан марки «осч») и перфтордекалин («хч»)

использованы без дополнительной очистки. Очистку этилового спирта от примесей и влаги осуществляли методом дополнительной перегонки. Для приготовления водных растворов и суспензий применяли бидистиллированную воду. В работе также использовали коммерческие бензины марки АИ-92/95.

Благородные газы (He, Ne, Ar, Kr, Xe марки 5.0), N₂ особой чистоты (99.999%), O₂ высокой чистоты (99.99 %) и SF₆ (99.99%) использовали без дополнительной очистки. SO₂ получали воздействием серной кислоты на сульфит или тиосульфат натрия [388]. Природный газ, метан марки 4.5, ацетилен марки «А» и этилен марки 3.0 использовали без дополнительной очистки, этан, пропан и бутан получали гидролизом [389] с использованием коммерчески доступных металлоорганических соединений (Al(C₂H₅)₃, C₃H₇MgBr и C₄H₉Li) и подвергались дополнительной очистке.

Для взвешивания образцов использовали автоматизированные весы Ohaus Pioneer PX124/E с точностью 0.1 мг. Объёмное дозирование растворов осуществляли с помощью одноканальных дозаторов Eppendorf переменного объёма от 0.5 мкл до 1 мл.

2.2 Установки для возбуждения фото-, механо-, радио-, соно- и сонториболоуминесценции

Для исследования ФЛ растворов и кристаллов использовали стандартные кюветы и держатели твердотельных веществ, входящие в комплект спектрометров. Для возбуждения ТЛ, в том числе в атмосфере различных газов и при разных температурах, были сконструированы рабочие ячейки, схемы которых приведены на рисунке 2.1. Образцы кристаллов (200–250 мг) помещали в стальную цилиндрическую кювету с кварцевым окном на дне [390-392]. Триболоуминесценцию возбуждали методом растирания кристаллов по дну кюветы четырех или восьми-лопастной мешалкой изготовленных из политетрафторэтиленовых трубок диаметром 3 и 4 мм. Мешалки устанавливались в электродвигатель и приводились в движение с частотой 900-1400 об/мин.

Поддержание низкой температуры (до 77 К) в ячейке во время механической обработки осуществлялось с помощью криогенной рубашки.

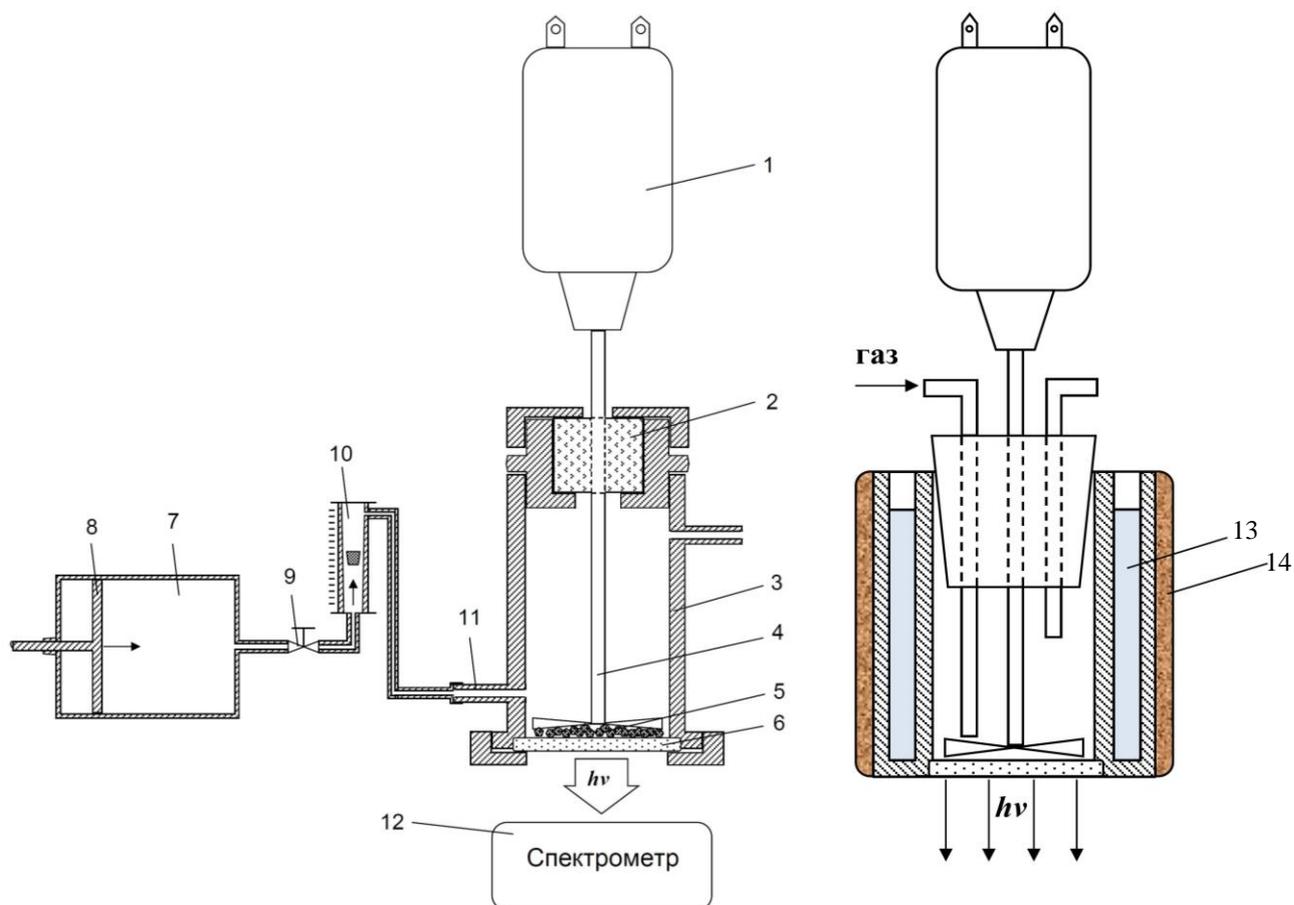


Рисунок 2.1 – Схема экспериментальной установки для возбуждения ТЛ твердых веществ: 1 – электродвигатель; (2) уплотнительная заглушка; 3 – стальная цилиндрическая ячейка; 4 – мешалка; 5 – кристаллический слой; 6 – кварцевое окно; 7 – бак с газовой смесью; (8) поршень; 9 – регулятор расхода; 10 – ротаметр; 11 – трубка подачи газа; 12 – спектрометр; 13 – криогенная рубашка; 14 – теплоизоляционный кожух

Индивидуальные газы и их смеси напускали в рабочую ячейку с помощью трубки, подведённой к слою кристаллов, скорость подачи газов составляла 10–15 мл/с [393-396]. Для создания газовой атмосферы рабочая ячейка плотно закрывалась. Перед измерениями производилось насыщение газами в течение 5 мин. Газовые смеси предварительно готовили путем смешивания тщательно отобранных шприцем индивидуальных газов в один специальный объем. Измерения проводились при комнатной температуре.

Для исследования многопузырьковой сонолюминесценции (МПСЛ) растворов и сонотриболюминесценции суспензий была изготовлена термостатируемая стальная цилиндрическая кювета диаметром 25 мм, объемом 20 мл с кварцевым окошком на дне [397] (Рисунок 2.2).

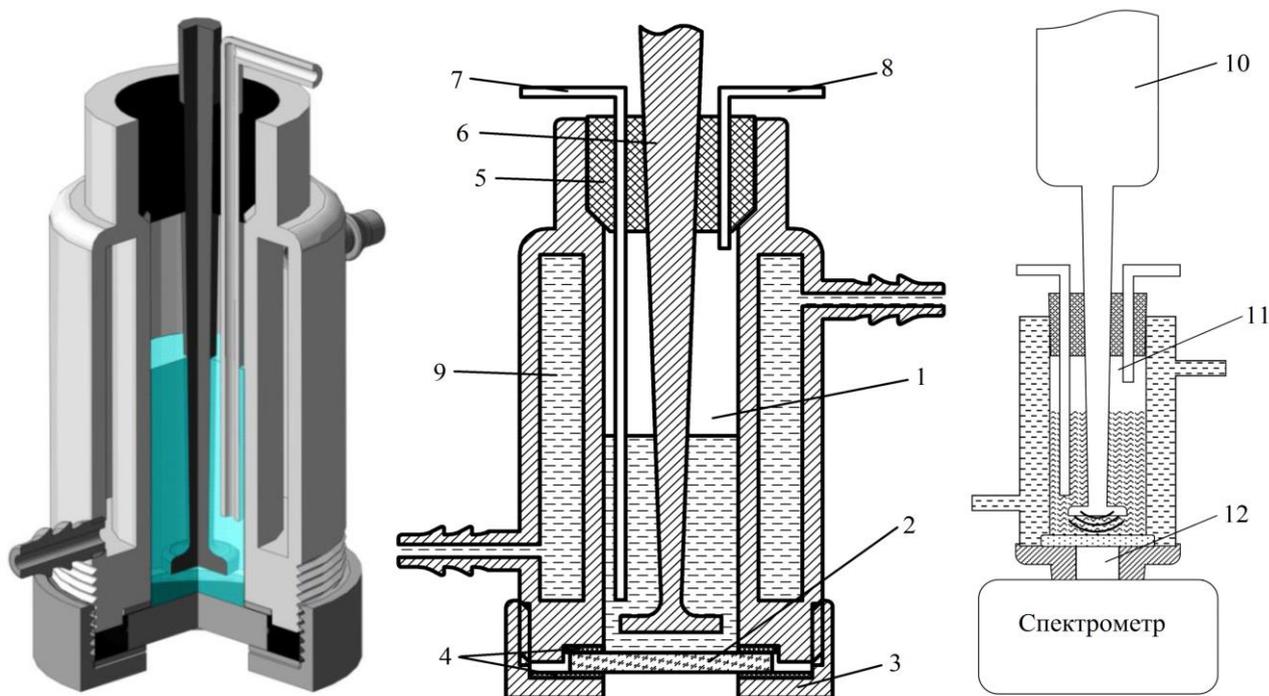


Рисунок 2.2 – Схема экспериментальной установки для возбуждения СЛ жидкостей и СТЛ суспензий: реактора – 1; кварцевое окно – 2; зажимная гайка – 3; уплотнительные фторопластовые кольца – 4; резиновая пробка – 5; волновод – 6; входные – 7 и выходные – 8 патрубки для подачи и отвода жидкостей и насыщения этих жидкостей газами; проточная термостатируемая рубашкой – 9; УЗ преобразователь; реактор с волноводом (излучателем) – 11; входное окно спектрометра 12

СЛ или СТЛ возбуждалась в 5-10 мл растворах и суспензии (содержащей 200-250 мг кристаллов). Ультразвуковую (УЗ) обработку проводили с помощью диспергаторов: отечественного производства УЗДН-2Т, И100-6/1, И100-840 (частоты 22/44 кГц, мощности до 400 Вт); производства США фирмы Ace Glass (частота 20 кГц, мощность до 130 Вт). Все ультразвуковые диспергаторы снабжены погружными титановыми волноводами с диаметрами торца от 0.6 до 2

см. Расстояние от волновода до дна кюветы составляло ~ 1 мм для СТЛ суспензий и от 5 до 10 мм для сонолюминесценции жидкостей при этом общая высота столба жидкости составляла 15-20 мм. Термостатирование растворов и суспензий при сонолюминесценции и сонотриболюминесценции осуществлялся циркуляционным термостатом (LOIP LT-105a).

Для изучения люминесценции при возбуждении рентгеновскими лучами и α -частицами использовали кварцевый стакан рабочим объемом 10 мл, на дно которого помещали кристаллы или наливали 2 мл раствора (Рисунок 2.3).

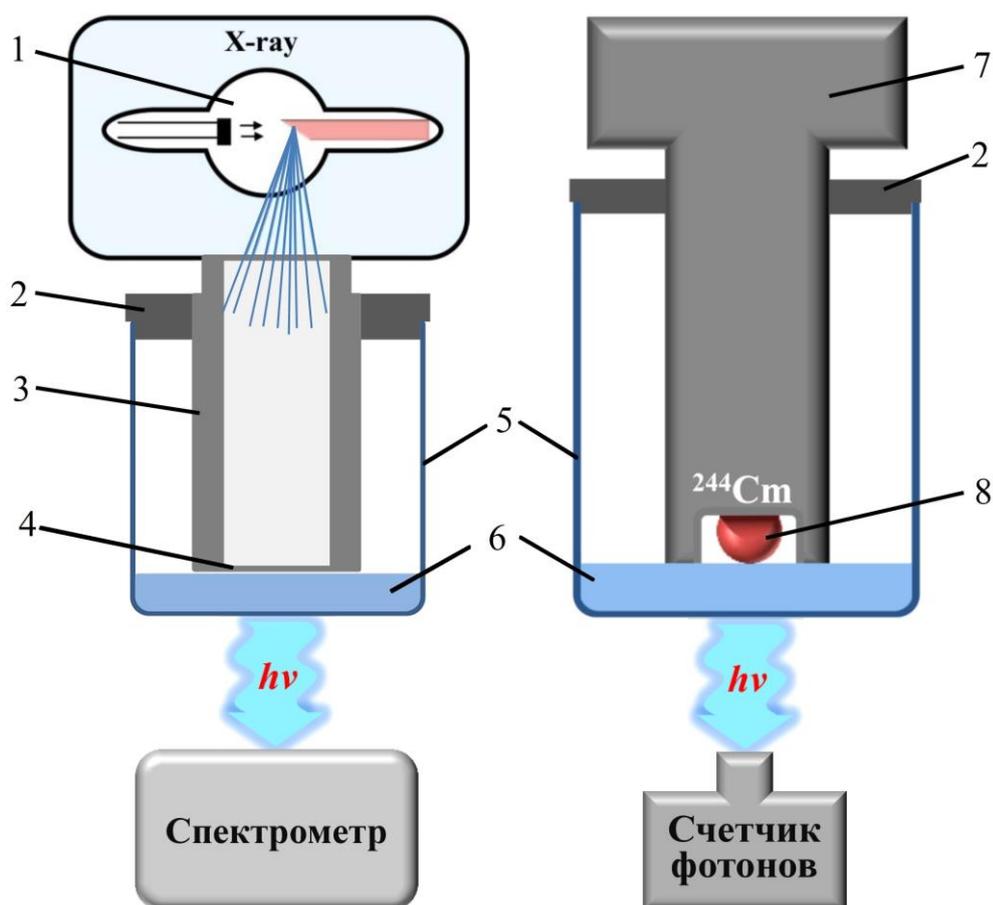


Рисунок 2.3 – Схемы экспериментальных установок для возбуждения РЛ: рентгеновская трубка – 1; уплотнительная резиновая пробка – 2; цилиндрический защитный кожух – 3; алюминиевая фольга – 4; кварцевый стакан – 5; исследуемое вещество – 6; стальной герметичный держатель – 7; источник α -излучений – 8

Толщина слоя кристаллов или раствора от дна кюветы составлял 1.5 – 2 мм. Для исключения свечения окружающих газов при облучении X-лучами к поверхности

раствора максимально близко размещали алюминиевую фольгу (толщина 9 мкм). Рентгенолюминесценцию растворов возбуждали при помощи микрофокусной рентгеновской трубки БСМ-1 диаметр оптического фокуса 40 – 60 мкм, с медным зеркалом анода при напряжении до 45 кВ и $E_{\text{макс}} = 45$ кэВ. В качестве источника α -излучения использовали радионуклид кюрий-244 (энергия α -частиц 5.81 МэВ, энергосодержание ~ 2.83 Вт/грамм) в герметичной конструкции.

2.3 Оборудование для регистрации световых потоков и спектров люминесценции/поглощения

При записи спектров фотолюминесценции, кристаллы или раствор помещались в кварцевую кювету ($l=1$ см) или держатель твердотельных веществ и подвергалась действию возбуждающего излучения. Регистрация проводилась в проходящем свете, под углом и в геометрии «на отражение» (с передней стенки кюветы). ФЛ возбуждали ксеноновой лампой мощностью 450 Вт, для измерения времени жизни возбужденного состояния использовали импульсные источники: ксеноновую лампу (150 Вт) с $\Delta\tau \sim 15$ мкс или твердотельные лазерные диоды NanoLED (260, 270, 280, 290, 300, 340, 350, 360, 370 нм с шириной импульса < 1.2 нс и 390, 455 нм с шириной импульса < 1.3 нс). Спектры возбуждения ФЛ, ФЛ, ТЛ и время жизни возбужденного состояния регистрировали при помощи спектрофлуориметра Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon) с детектором света Hamamatsu R928P. Длительность записи одного спектра в диапазоне от 250 до 800 нм при ТЛ составляла порядка 3 – 4 мин. Спектры многопузырьковой сонолюминесценции, рентгенолюминесценции и сонотриболюминесценции регистрировали при помощи спектрофлуориметров «Aminco-Bowman J4-8202» с дифракционной решеткой 600 штрихов/мм или на базе монохроматора МДР-206 с дифракционной решеткой 1200 штрихов/мм. Детектором в этих случаях служил фотоэлектронный умножитель Hamamatsu R3896. Время записи одного спектра от 250 нм до 800 нм составляло около 2 мин на Aminco-Bowman и 3 – 5 мин на МДР-206. Интегральную интенсивность люминесценции регистрировали при помощи аппаратно-программного комплекса, счетчика фотонов PCU-100 («ДИСофт»,

Россия) с детектором света Hamamatsu H10720, предназначенного для регистрации слабых и сверхслабых световых потоков. Спектры поглощения растворов регистрировали спектрофотометрами Lambda 750 (Perkin Elmer) и Shimadzu UV-1800 УФ/Вид, $l = 0.1$ и 1 см.

2.4 Дополнительное оборудование и другие методы физико-химического анализа

Фотографии и видео свечения, возникающего при механо-, соно- и сонотриболюминесценции, получали с помощью цифровой беззеркальной камеры Nikon Z6 с объективом Nikkor Z 24-70 мм f/4. с выдержкой от 0.5 до 60 с, при светочувствительности 100–51 200 единиц ISO. Фотоаппарат оснащен КМОП-матрицей формата FX (полнокадровая съемка), 35.9 x 23.9 мм с разрешением 24.5 мегапикселя. Для получения изображений люминесценции с помощью камеры был сконструирован светоизолированный бокс (Рисунок 2.4).

Анализ газообразных продуктов проводили на автоматизированном газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000» (ОО НПФ «Мета-хром», Россия). Качественный анализ образовавшихся продуктов механохимической реакции после сонолиза и сонотриболиза жидкостей и суспензий проводили методом газовой хроматомасс-спектрометрии на хроматографе Shimadzu GC 2010 с масс-спектрометрическим детектором GCMS-QP2010 Ultra (Shimadzu, Япония). Использовали капиллярную колонку Supelco 5ms ($60\text{ м} \times 0.25\text{ мм} \times 0.25\text{ мкм}$), в качестве газа-носителя использовали гелий, температура источника ионов $200\text{ }^\circ\text{C}$, 70 эВ . Идентификацию веществ проводили по параметрам удерживания и масс-спектрам из библиотек NIST08 программного обеспечения ГХ-МС. Диапазон сканирования $m/z = 50\text{-}350$, скорость сканирования 1111 скан/с .

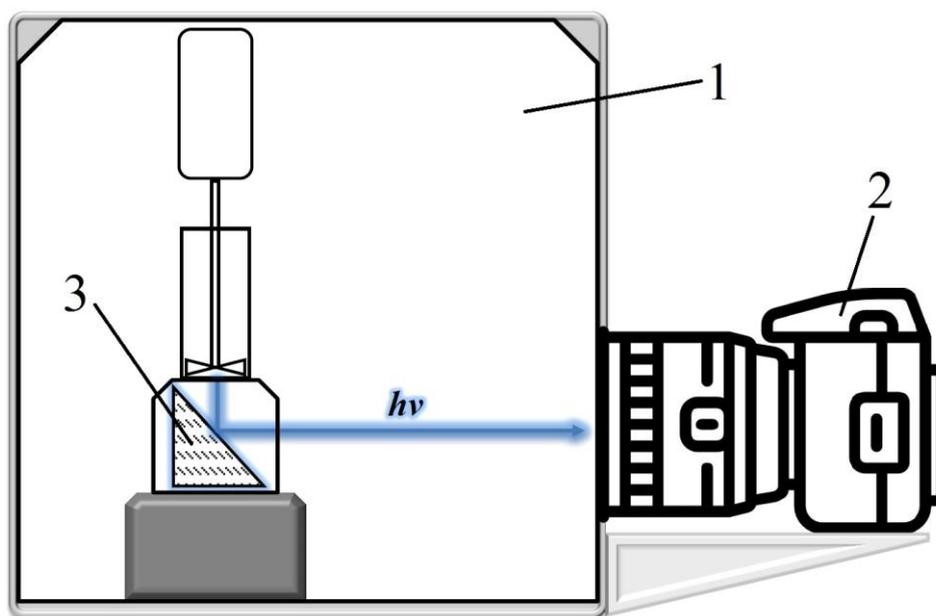


Рисунок 2.4 – Схема установки для фотографирования ТЛ, СЛ и СТЛ: светоизолированный бокс – 1; фотоаппарат – 2; зеркало – 3

Рентгенофазовый анализ порошков проводили на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) в диапазоне углов 2θ от 5 до 80° с шагом 1 град/мин и временем интегрирования каждой точки 2 с. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов проводили с помощью автоматического четырехкружного дифрактометра XCalibur Eos с графитовым монохроматическим излучением $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, ω -сканирование, 2θ макс. 62) оснащенным ПЗС-детектором. Сбор и обработка данных проводилась с помощью программы CrysAlisPro Oxford Diffraction Ltd., версия 1.171.36.20. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода локализованы в разностном синтезе Фурье и уточнены изотропно. Расчеты выполнены по программе SHELX97 [398].

Изображения кристаллов до и после УЗ обработки получали с помощью оптического микроскопа Neophot-32 (Carl Zeiss, Германия), а также с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi Regulus SU 8220 (FE-SEM). СЭМ-изображения регистрировали в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 2 кВ.

В некоторых случаях для определения веществ использовали ЯМР ^1H и ^{13}C , которые были записаны в дейтерированных растворителях на спектрометрах “Bruker Avance400” (100 МГц для ^{13}C и 400 МГц для ^1H) и “Bruker Avance-500” (125 МГц для ^{13}C и 500 МГц для ^1H). Элементный состав веществ определяли с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-7000P (Япония) диапазон определяемых элементов от Na до U. ИК спектры были получены с помощью ИК Фурье спектрометра VERTEX 70V (KBr, $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$) фирмы Bruker.

2.5 Обработка спектров, расчет квантового выхода люминесценции и методика построения зависимостей интенсивности свечения

Обработку спектральных данных поглощения, люминесценции и времени жизни возбужденных состояний проводили с помощью программы FluorEssence привязанного к ПО OriginPro версии 8.0. В данном программном обеспечении с помощью графического математического пакета проводили аппроксимацию экспериментальных данных путем построения кривых с использованием функции Гаусса. На основе этих данных получали смоделированный спектр, который использовали для дальнейшей нормировки, а также расчёта интегралов, в том числе перекрытия спектров свечения и поглощения. Расчеты интегралов выполнялись с помощью программного пакета для сложных математических вычислений Maple 14.0. Все данные, полученные с помощью математического пакета Maple, приведены в приложении.

Квантовые выходы ФЛ (φ) соединений определяли по методике, описанных в [399, 400] на основе сравнения интегральных интенсивностей, в качестве стандарта флуоресценции использовали $10^{-6} - 10^{-5}$ М раствор антрацена ($\varphi_{\text{PL}} = 0.28$) или Родамин 6Ж ($\varphi_{\text{PL}} = 0.95$) в этаноле.

Глава 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Люминесценция неорганических солей f – элементов при механическом воздействии

В настоящее время в качестве триболюминесцентных материалов, перспективных для создания датчиков разрушений, предлагается использовать соединения лантанидов, для которых характерны высокие выходы свечения. В основном это кристаллофосфоры, легированные f – элементами и хелатные комплексы соединений трехвалентных ионов лантанидов [72, 91, 95, 98, 401, 402]. Однако, нами показано, что простые неорганические соли лантанидов также могут обладать интенсивной люминесценцией содержащий твердотельную и газовую компоненту спектра ТЛ. Исследования ТЛ неорганических солей f – элементов могут раскрыть ранее не рассмотренные детали механизмов возникновения свечения во время деструкции твердотельных материалов. Изучения влияния различных добавок (газов, твердых веществ) выявит механизмы их активирующего или тушащего действия, что является важной особенностью для последующего использования явления ТЛ в практических целях. В данном разделе будут обобщены результаты по этим исследованиям.

3.1.1 Люминесценция кристаллогидратов хлоридов, карбонатов, сульфатов лантанидов

Среди неорганических солей лантанидов ранее в литературе была описана только ТЛ сульфата церия [150]. Интенсивность его свечения во время механического воздействия была самой высокой среди исследованных неорганических соединений. Тем не менее в последующем соли лантанидов практически не изучались, однако интенсивная ТЛ сульфата церия позволяла предположить наличие достаточно интенсивной ТЛ также и у других неорганических солей лантанидов. В связи с этим нами детально изучены спектрально-люминесцентные параметры различных неорганических кристаллов

солей лантанидов во время механовоздействия на них [392, 403-405]. Для возбуждения ТЛ использовали метод растирания кристаллов фторопластовой мешалкой. Как и следовало ожидать, 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 твердотельную компоненту, то есть свечение иона Tb^{3+} . В спектрах ТЛ карбонатов и сульфатов лантанидов регистрируются совместно, газовая (азотная) и твердотельная (свечение кристалла) компонента. Например, на рисунке 3.1 приведен спектр ТЛ сульфата тербия, полученный с высоким разрешением. В УФ области (290-450 нм) с хорошей интенсивностью регистрируются узкие линии, соответствующие свечению молекулярного азота. В видимой области наблюдается зеленое свечение. Спектр ТЛ совпадает со спектром ФЛ сульфата тербия(III), основные переходы с 5D_4 уровня на 7F_j ($j=0 \dots 6$).

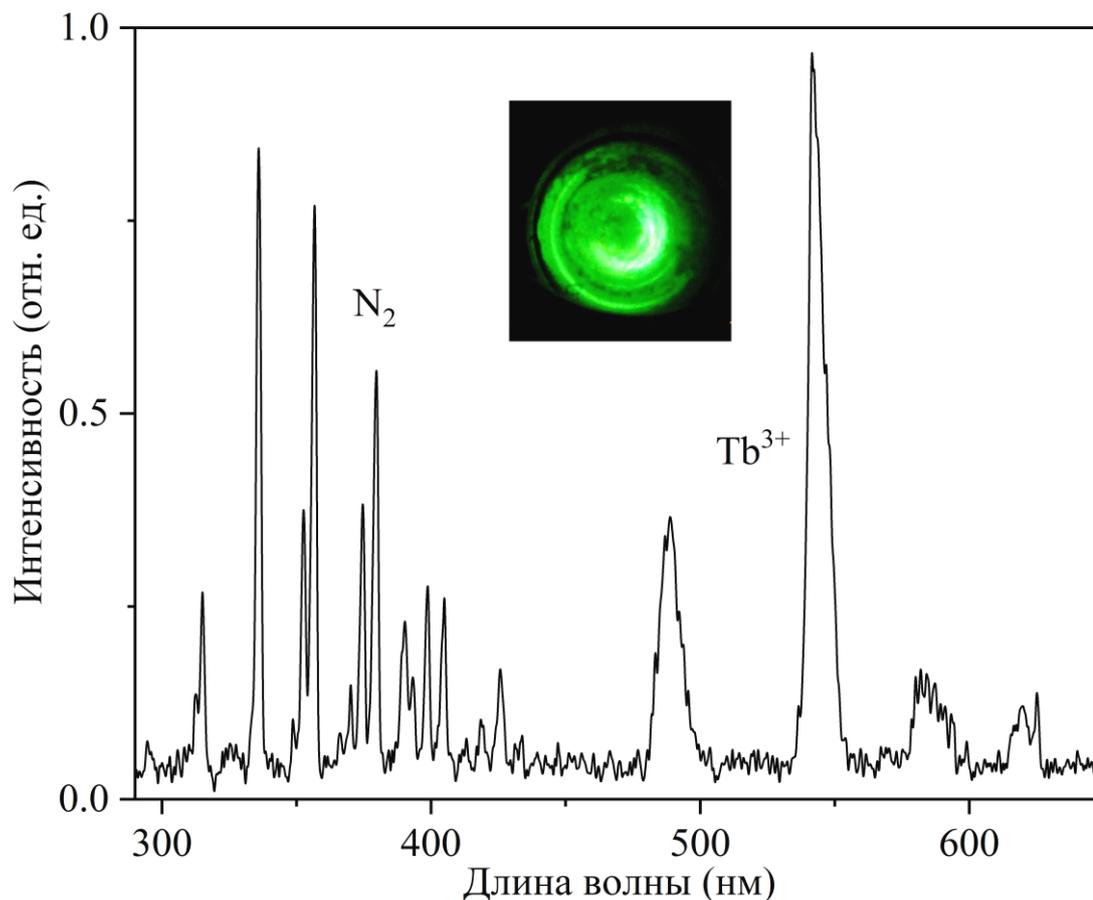


Рисунок 3.1 – Спектры ТЛ кристаллов $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, $\Delta\lambda = 1$ нм

После обнаружения свечения N_2 в спектре ТЛ $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ нами было решено провести детальные исследования по возможной регистрации линий молекулярного азота во время механовоздействия на кристаллы сульфата церия. Отметим, что интенсивная полоса $Ce(III)$, высвечивает в УФ области от 300 до 420 нм [406-409]. В данной области спектра расположены основные линии N_2 , N_2^+ , в связи с этим, при низких спектральных разрешениях, во время ТЛ солей церия(III) регистрируется широкая полоса состоящая из суммы свечения иона Ce^{3+} и линий молекулярного азота [88, 150]. Например, на рисунке 3.2а 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, полученном с высоким разрешением, можно заметить, что на фоне полосы иона Ce^{3+} наблюдаются линии молекулярного азота (Рисунок 3.2б). Отметим, что свечение N_2 , наблюдается в атмосфере других газов а также в вакууме. Также наличие линий молекулярного азота в спектрах ТЛ сульфатов и карбонатов лантанидов свидетельствует о том, что свечение N_2 обусловлено молекулами азота, адсорбированными на поверхности кристаллов [396].

Твердотельная компонента спектра ТЛ лантанидов, то есть собственное свечение кристалла, в основном близка к спектру ФЛ кристаллов или полностью совпадает с ним [72, 243]. Среди изученных нами неорганических солей лантанидов [392, 403, 404, 410] наиболее интенсивная триболоминесценция 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 соответствующих $f - f$ – переходам внутри оболочки [88, 408]. Также, благодаря тому, что свечение Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} и Dy^{3+} наблюдается в видимой, красной и ИК области спектра, то есть свечение молекулярного азота и трехвалентных лантанидов находятся в разных областях спектра, полученные линии N_2 и N_2^+ регистрируются с высоким спектральным разрешением и четко разделены.

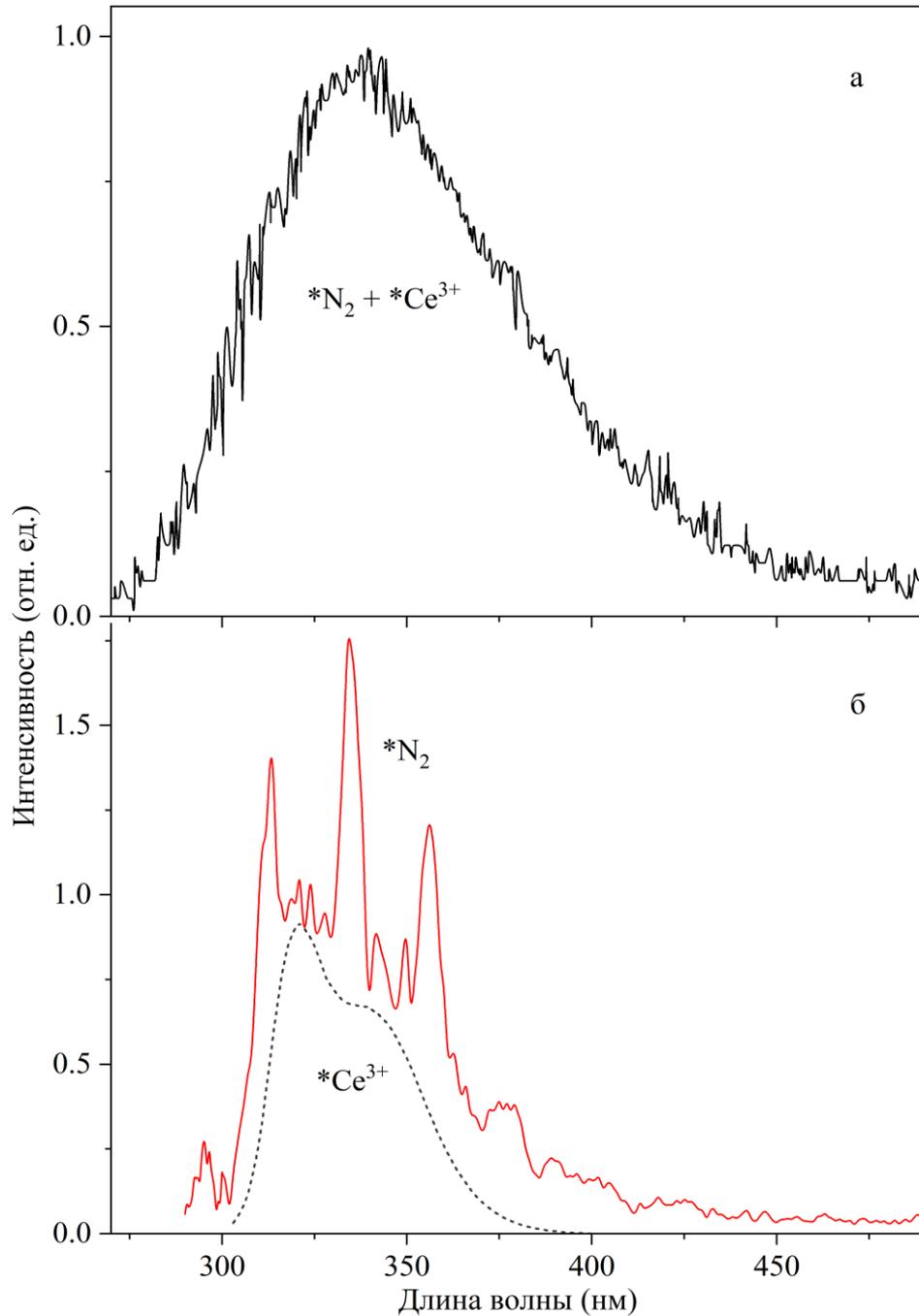


Рисунок 3.2 – Спектры ТЛ (сплошная линия) и ФЛ (точечная линия) кристаллов $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\Delta\lambda = 20$ нм (а), 4 нм (б), для ФЛ 1 нм

Обнаруженная ТЛ сульфата празеодима, идентичная его спектру ФЛ [406, 411], является первым примером высвечивания твердотельной ТЛ в УФ области менее 300 нм [404]. Еще одним примером УФ триболюминесценции является свечение Gd^{3+} с максимумом при 311 нм (переход ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$) [412].

Триболоминесценцию иона европия(III), также как церия и тербия, можно наблюдать в слегка затемненной комнате. Во время растирания кристаллов солей европия регистрируются обе компоненты спектра ТЛ (Рисунок 3.3). Спектр твердотельной компоненты ТЛ совпадает со спектром ФЛ, полосы европия(III), обусловленной переходами с уровня 5D_0 и 5D_1 на $^7F_{0-6}$ уровни, наиболее интенсивные максимумы 591, 613 и 700 нм (переходы $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2,4}$) [87, 413]. Следует отметить, что благодаря интенсивной ТЛ солей европия, в спектре регистрируются свечение соответствующее переходам с уровня 5D_1 (интенсивность, как правило, слабая из-за безызлучательной дезактивации на уровень 5D_0) 535 нм и 556 нм ($^5D_1 \rightarrow ^7F_{1,2}$).

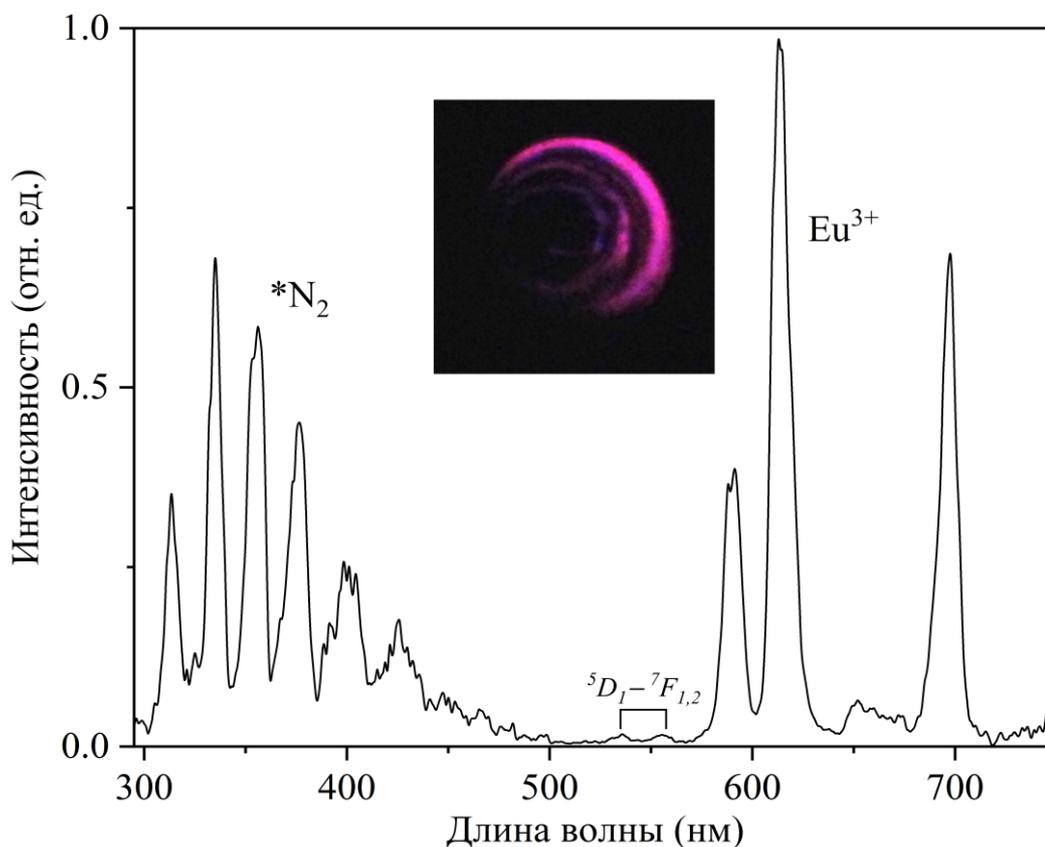


Рисунок 3.3 – Спектр ТЛ кристаллогидрата $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\Delta\lambda = 5$ нм

Заметные отличия спектра ТЛ от спектра ФЛ наблюдаются для неорганических солей диспрозия. Например, в спектре ТЛ сульфата диспрозия, как правило, регистрируется свечение N_2 в УФ области и свечение иона Dy^{3+} , положение полос совпадает со спектром ФЛ кристаллов с максимумами 480, 570, 665 и 750 нм.

Однако в спектре ТЛ сульфата диспрозия малоинтенсивный переход ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (665 нм), интенсивнее по сравнению с соответствующим максимумом в спектре ФЛ (Рисунок 3.4).

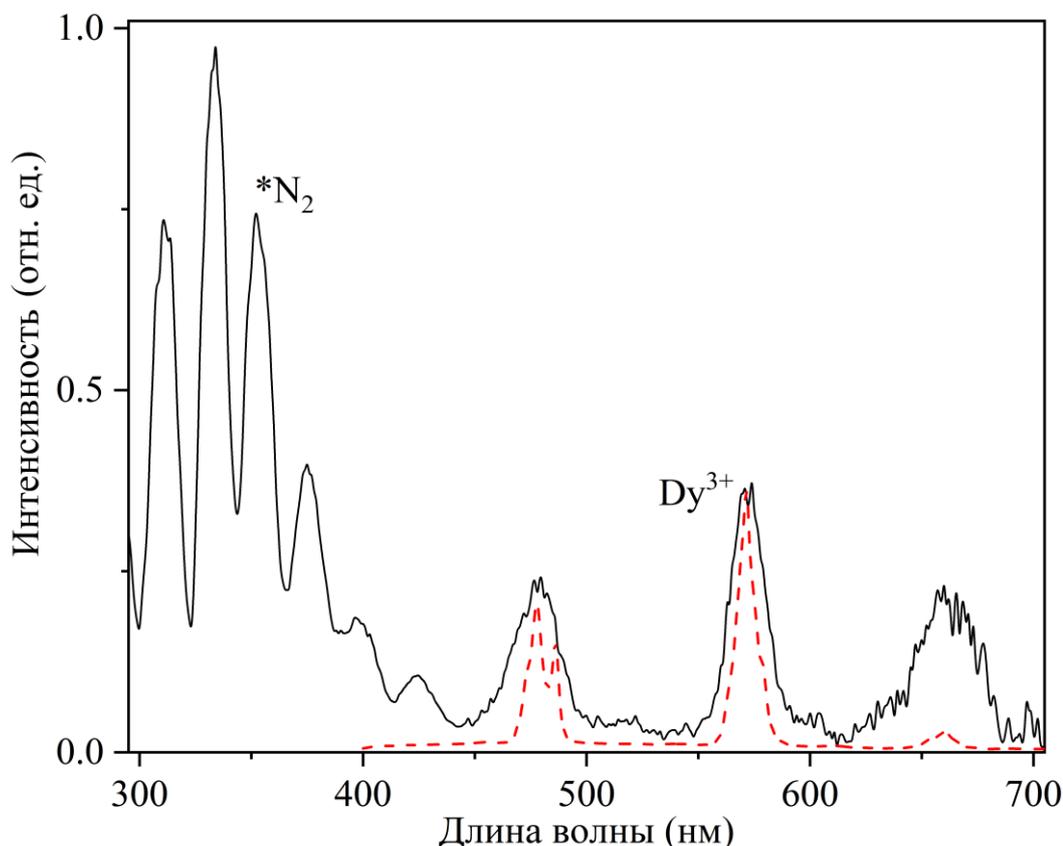


Рисунок 3.4 – Спектры ТЛ (сплошная линия) и ФЛ (пунктирная линия) кристаллогидрата $Dy_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. $\lambda_{возб} = 350$ нм, $\Delta\lambda = 1$ нм для ФЛ и 8 нм для ТЛ

Ранее в работе [414] было показано, что для соединений алюминатов стронция и бария, легированных трехвалентным диспрозием, наблюдаются подобные изменения в спектрах ТЛ и ФЛ, что связывали с возможным поглощением света в объеме кристаллов ходе деструкции поликристаллов, так как свечение при ТЛ часто возникает изнутри кристалла в отличие от ФЛ. Однако, в данном случае поглощение должно было сказаться и на газовой компоненте спектра ТЛ, поэтому во время механовоздействия на кристаллы солей диспрозия, очевидно происходит перераспределение интенсивностей свечения иона Dy^{3+} в разных полосах.

Во время растирания кристаллов $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ наблюдаются кратковременные малоинтенсивные импульсы, что не позволяет зарегистрировать спектр ТЛ. Поэтому, учитывая предыдущие работы по ТЛ суспензий, возбуждаемых ультразвуковым воздействием, нами была предпринята попытка возбуждения ТЛ кристаллогидратов сульфата самария ультразвуком [410]. Скорость воздействия при таком способе многократно возрастает. Ранее было показано, что увеличение давления и скорости нагрузки на ТЛ материалы заметно увеличивают интенсивность свечения, а также влияет на положение максимума в спектре ТЛ [415-418]. Интенсивность свечения при деформации твердотельных веществ линейно возрастала с увеличением скорости и приложенного давления. При этом ТЛ сохранялась и обладала хорошей повторяемостью в ходе циклического увеличения или уменьшения давления и скорости нагрузки на ТЛ материалы. Однако, в этих работах использовали соединения обладающие изначально хорошими пьезоэлектрическими и люминесцентными свойствами, в основном кристаллофосфоры, легированные ионами РЗЭ [418-421].

В спектре ФЛ кристаллов $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ регистрируются интенсивные максимумы иона Sm^{3+} при 560, 595, 640 и 700 нм, соответствующие переходам с возбуждённого уровня ${}^4\text{G}_{5/2}$ на уровни основного мультиплета ${}^6\text{H}_{5/2, 7/2, 9/2}$ и ${}^6\text{H}_{11/2}$, и малоинтенсивные максимумы 781 нм (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$), 860 – 940 нм (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{j/2}$) [422, 423]. Время жизни возбужденного состояния Sm^{3+} составило 2.7 мкс.

Для исследования ТЛ на дно реактора (кварцевое окно) насыпали слой кристаллов (толщина 1-2 мм), сверху его плотно прижимали плоским торцом УЗ волновода (давление ~ 0.5 Мпа). Амплитуду колебания рабочего торца излучателя устанавливали 5-10 мкм (максимальная амплитуда 20 мкм), увеличение амплитуды и нагрузки часто приводило к разрушению кварцевого окна. Количество циклов механического воздействия на кристаллы при использовании УЗ частотой 22 кГц увеличивалось в ~ 1000 раз по сравнению с механическим воздействием фторопластовой мешалкой (при частоте 1000 об/мин). Отметим, что ранее подобным образом ТЛ не возбуждалась. Например, в отличие от акустолюминесценции монокристаллов [325] в нашем случае УЗ воздействие

приводит к сильному дроблению кристаллов, которые истираются до мелкодисперсного порошка. Тем не менее, наблюдается стабильная ТЛ, интенсивность свечения сохраняется, что позволяет зарегистрировать спектр с хорошим разрешением (Рисунок 3.5). Для сравнения влияния способа механического воздействия (растирание фторопластовой мешалкой и УЗ воздействие) были проведены серия экспериментов по возбуждению свечения кристаллов $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ обладающих интенсивной ТЛ. Установлено, что при УЗ воздействии на слой кристаллов сульфата тербия(III) интенсивность свечения Tb^{3+} возрастает в ~ 40 раз относительно интенсивности при растирании мешалкой. Выбранные параметры УЗ воздействия позволили также возбудить ТЛ кристаллогидратов $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$.

В УФ области спектра ТЛ этих кристаллов регистрируются линии N_2 соответствующие переходам $C^3P_u - B^3P_g$ (Рисунок 3.5). Люминесценция молекул азота является подтверждением образования разрядов при механовоздействии в кристаллическом слое между разноименно заряженными поверхностями [243, 424]. Несмотря на низкий квантовый выход фотолюминесценции сульфата самария(III), в красной области спектра во время ТЛ регистрируются максимумы свечения иона Sm^{3+} . Твердотельная компонента спектра ТЛ кристаллов $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ совпадает с их спектром ФЛ. Механизм возбуждения иона самария(III) при ТЛ, очевидно связан с электрическими явлениями, о чем свидетельствует люминесценция N_2 , совпадающая со спектром разрядов в атмосфере молекулярного азота. Однако ионы Sm^{3+} находятся в объёме кристалла, поэтому возбуждение за счет бомбардировки поверхности кристаллов разрядными электронами менее эффективно. По-видимому, свечение при ТЛ сульфата самария происходит по типу электролюминесценции, в электрическом поле кристаллического слоя в результате разделения и рекомбинации носителей заряда [424].

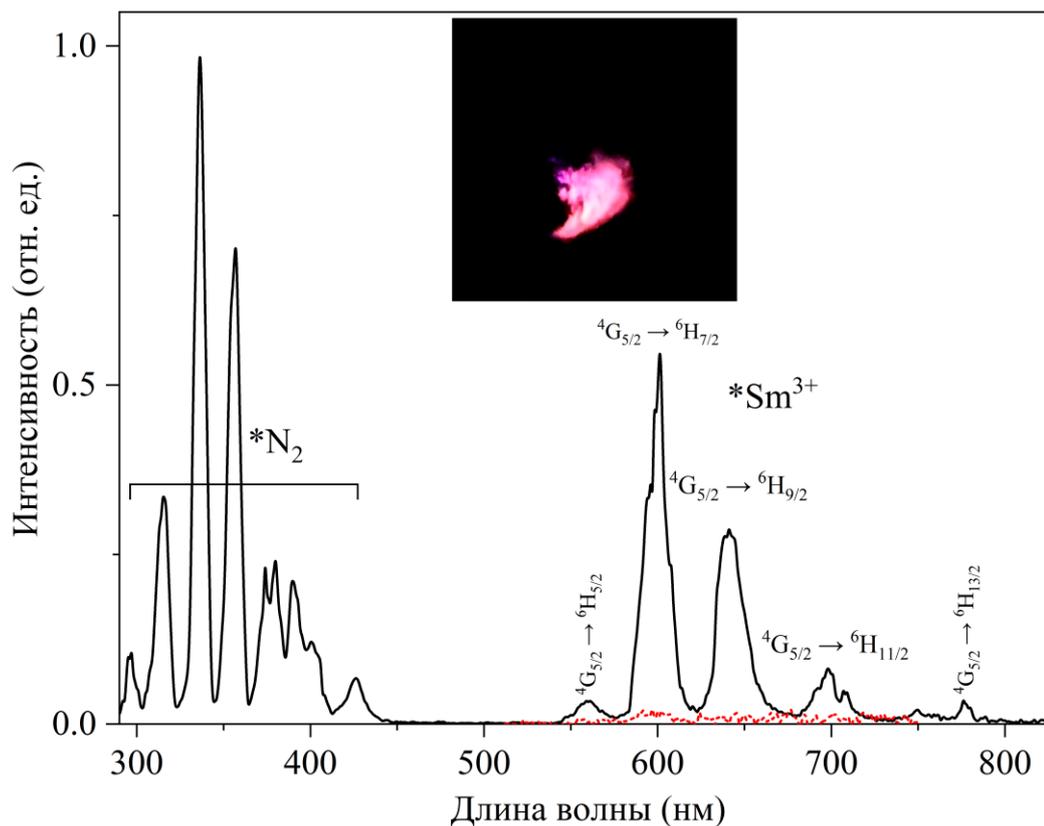


Рисунок 3.5 – Спектры ТЛ $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ во время ультразвукового воздействия (сплошная линия) и при растирании фторопластовой мешалкой (точечная линия), $\Delta\lambda = 5 \text{ nm}$. На вставке фотография ТЛ сульфата самария при УЗ возбуждении

Заметный рост интенсивности ТЛ при ультразвуковом воздействии на кристаллы очевидно связано с тем, что акустическое воздействие, в отличие от растирания, приводит к увеличению количества механического воздействия. То есть обработка ультразвуком приводит к высокоскоростным столкновениям кристаллов в системе с последующим интенсивным разрушением кристаллов. Соответственно образуются мелкодисперсные частицы, увеличивается площадь активной поверхности, и индуцируются сильные электрические поля из-за разделения зарядов на свежесозданных поверхностях кристаллов. Например, в работе [425] было показано, что интенсивность ТЛ прямо пропорциональна площади вновь созданных поверхностей, образующихся при разрушении. Все эти процессы в итоге активируют ТЛ солей лантанидов.

3.1.2 Люминесценция кристаллогидратов нитрата и перхлората уранила

На рисунке 3.6 представлены спектры триболоминесценции перхлората и нитрата уранила. Несмотря на слабую интенсивность свечения во время механического растирания солей уранила на воздухе, удалось зарегистрировать обе спектральные компоненты ТЛ [426]: газовую (эмиттер N_2) в УФ области и твердотельную (эмиттер UO_2^{2+} , $^3P_u \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ [153]), совпадающую со спектром фотолюминесценции иона уранила.

Так как уранил ион является хорошим активатором свечения и обладает интенсивной люминесценцией [427, 428], особенно при пониженной температуре, нами изучена термолюминесценция кристаллогидратов $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ предварительно подвергнутых механическому воздействию (растиранию) при 77 К. Термолюминесценция, возникающая в процессе нагревания, обычно наблюдается у некоторых соединений, предварительно подвергнутых ионизирующему излучению (УФ, γ -лучами, электронной бомбардировкой), [429]. Свечение обусловлено наличием в кристаллах примесей (активатора) или дефектов решетки, создающих центры захвата или свечения. Предварительное облучение кристаллов при комнатной или более низкой температуре запасает энергию в виде носителей заряда (дырок и электронов), которые захватываются на энергетических уровнях кристаллов (дефектах или примесях). Последующее увеличение температуры высвобождает захваченные электроны с рекомбинацией и свечением. При этом в спектрах термолюминесценции наблюдаются максимумы свечения от УФ до ИК области [429]. Данный вид люминесценции используется в основном в качестве метода дозиметрического контроля ионизирующего излучения, а также для идентификации дефектов в полупроводниках и материалов для лазерной технологии [430, 431]. Соответственно, для активации термолюминесценции в основном применяют ионизирующее излучение, активация за счет механовоздействия в литературе обсуждалась в ограниченном количестве работ [432-434].

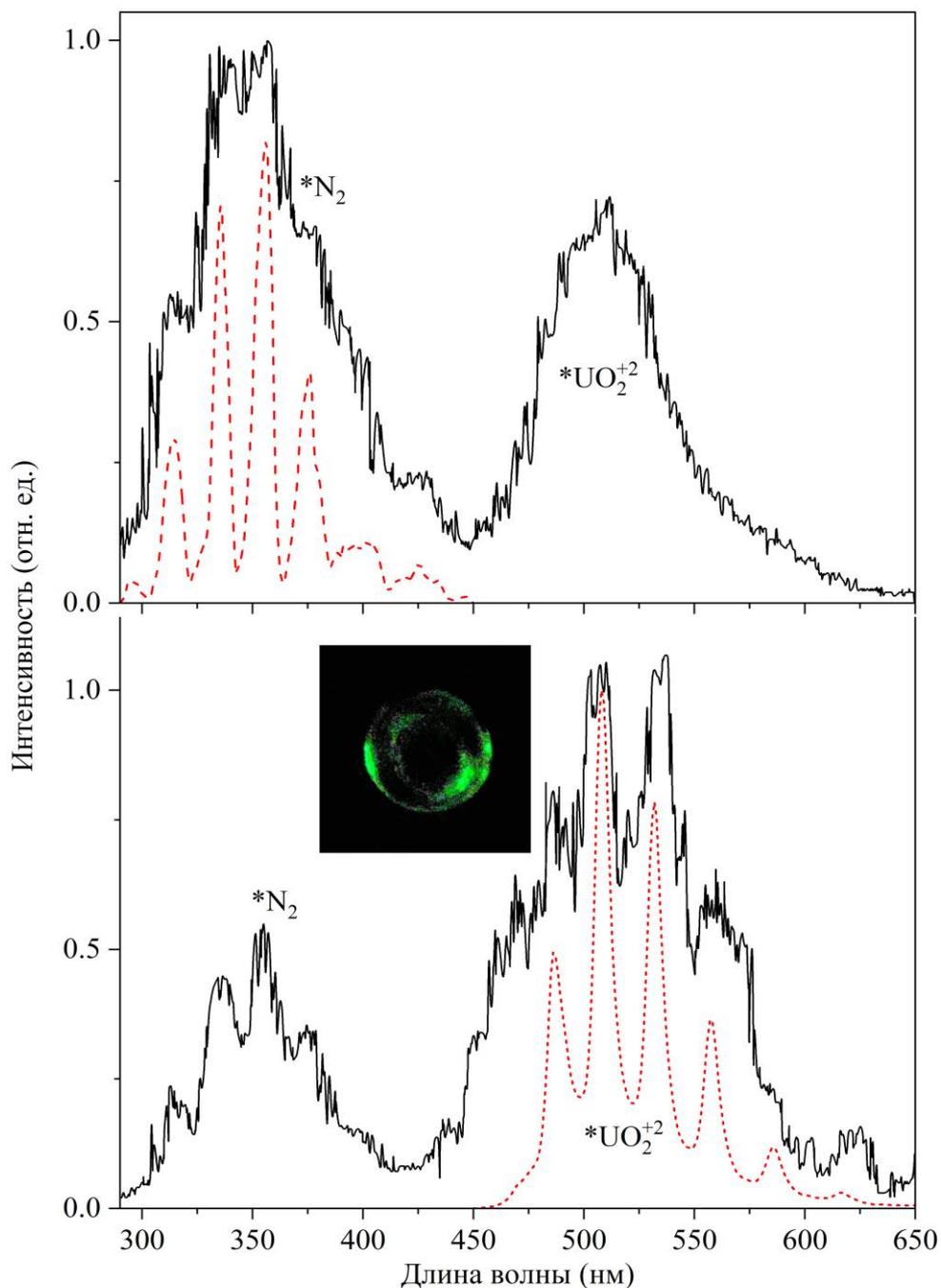


Рисунок 3.6 – Спектр ТЛ: а) $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\Delta\lambda = 18$ нм (пунктиром выделены линии N_2 при $\Delta\lambda = 5$ нм); б) $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\Delta\lambda = 10$ нм, спектр ФЛ (точечная линия) при $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм, $\Delta\lambda = 1$ нм

Продолжение исследований в этой области позволит, например, развить метод термолюминесцентного анализа по прогнозированию различных разрушений природного характера.

Изменений положений максимумов в спектрах люминесценции солей

уранила при заморозке кристаллов до температуры 77 К практически не наблюдалось. После заморозки кристаллы постепенно нагревали и осуществляли измерения интенсивности термолюминесценции в зависимости от температуры в области 77-280 К, скорость нагрева была постоянной 7.2 К/мин [426]. Незначительный максимум интенсивности термолюминесценции в области 80-90 К наблюдается для солей уранила, не подвергавшихся какой-либо предварительной механообработке или облучению (Рисунок 3.7а кривая 1). По-видимому, это связано с собственным радиационным облучением солей, которое ведет также к их авторадиолюминесценции [435]. Следует отметить, что данный пик термолюминесценции сохраняется при повторной заморозке и последующем нагреве. Далее кристаллогидраты солей уранила подвергались механической обработке в течении нескольких минут при 77 К. После этого кристаллы нагревали с постоянной скоростью 7.2 К min⁻¹. Во время нагрева в области температур 80-90 К (максимум термолюминесценции) наблюдается увеличение интенсивности свечения до 8 – 9 раз (Рисунок 3.7а кривая 2) по сравнению с люминесценцией без механообработки. К тому же интенсивность люминесценции термопика зависит от времени механообработки, которая растет с увеличением времени механического воздействия (Рисунок 3.7б).

В свою очередь положение термопика $T_m = 83$ К не меняется, по-видимому, эти максимумы возникают в результате освобождения одних и тех же энергетических ловушек. За каждый максимум термолюминесценции ответственны ловушки определенной глубины. Площадь под кривой пропорциональна заселенности ловушки. Для определения параметров термолюминесценции (энергия активации E_{TL} , частотный фактор p_0) нами были использованы следующие формулы [436]

$$E_{ML} \approx \frac{2kT_m^2}{\delta_m} \quad (3.1)$$

$$p_0 = \frac{\beta}{\delta_m} \exp\left(-\frac{T_m}{\delta_m}\right) \quad (3.2)$$

где T_m - температура максимума пика (К), k – постоянная Больцмана ($8.617 \cdot 10^{-5}$ эВ/К), δ_m - полуширина пика β - скорость нагрева кристалла. Рассчитанные значения энергии активации и частотный фактор, составили $E_{TL} = 0.21$ эВ и $p_0 = 10^{10} \text{ с}^{-1}$ [426]

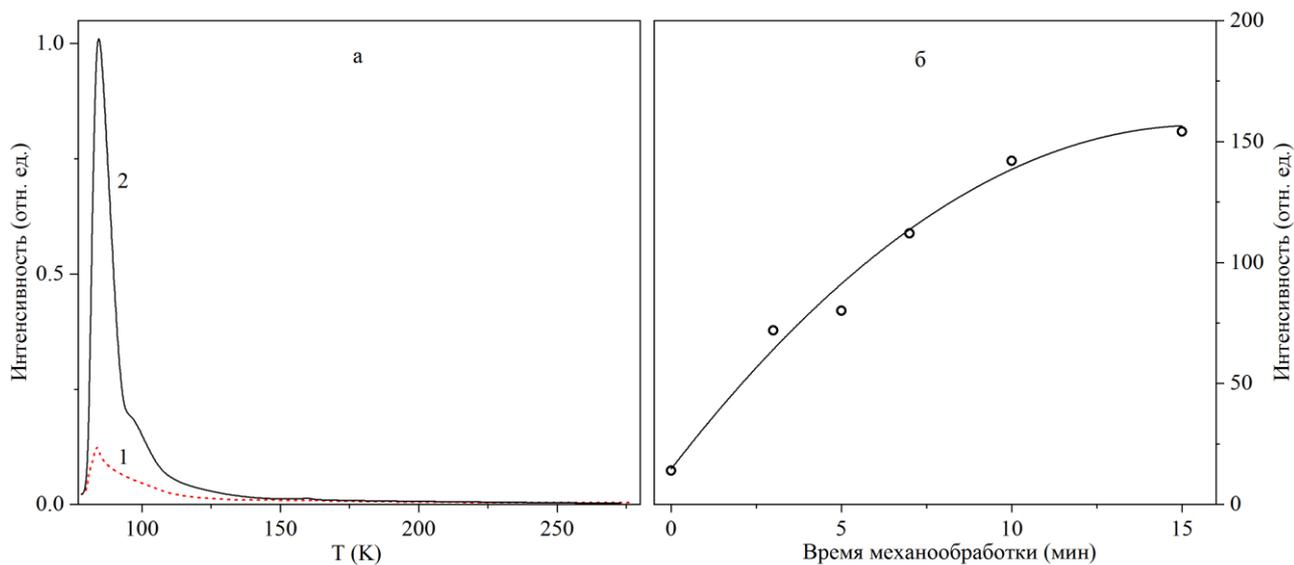


Рисунок 3.7 – а) Зависимость интенсивности свечения нитрата уранила до (1) и после (2) механообработки. Скорость нагрева $7.2 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$. б) Зависимость интенсивности термолюминесценции от времени механической обработки нитрата уранила при 77 К

3.1.3 Изотопный эффект при фото-, радио- и триболоминесценции $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при замене кристаллизационной H_2O на D_2O

При фотолюминесценции некоторых солей лантанидов, содержащих кристаллизационную воду, интенсивность свечения заметно ниже, чем у их безводных солей [437, 438]. 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 [439]. 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+} [408, 439, 440]. Рост интенсивности люминесценции при дейтерозамещении связан с изменением частоты дезактивирующих высокочастотных колебаний ($\nu = 2250 \text{ см}^{-1}$ для OD групп, окружающих ион) [439].

В литературе уже имеется ряд работ, посвященных исследованию влияния тяжелой воды на интенсивность фотолюминесценции и время жизни возбужденных состояний ионов лантанидов в растворах и кристаллогидратах [408, 439-443]. Очевидно, что дальнейшее исследование изотопного (H/D) эффекта не только при ФЛ, но и при других способах возбуждения люминесценции позволит получить более детальные сведения о механизмах возбуждения и дезактивации электронно-возбужденных состояний. В этой связи отметим, что изотопный эффект в водных растворах был отмечен для радиолюминесценции иона Tb^{3+} [444] и сонолюминесценции Tb^{3+} и Eu^{3+} [445-447]. Нами были проведены более детальные сравнительные исследования влияния замены $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ на интенсивность фото-, радио-, триболоминесценции, а также на время жизни возбужденных состояний ионов Ln^{3+} в кристаллогидратах сульфатов лантанидов [448, 449]. Замена H_2O на D_2O в кристаллогидратах сульфатах лантанидов не повлияла на положения максимумов в спектрах ФЛ. Из рисунка 3.8 также видно, что кристаллическая структура тяжеловодного кристаллогидрата сульфата тербия остается не измененной по сравнению со структурой легководного кристаллогидрата, изученной в [450]. В то же время, регистрация интенсивной полосы OD группы в области $2300\text{-}2500 \text{ см}^{-1}$ в ИК спектре поглощения свидетельствует о замещении обычной кристаллизационной воды тяжелой [449].

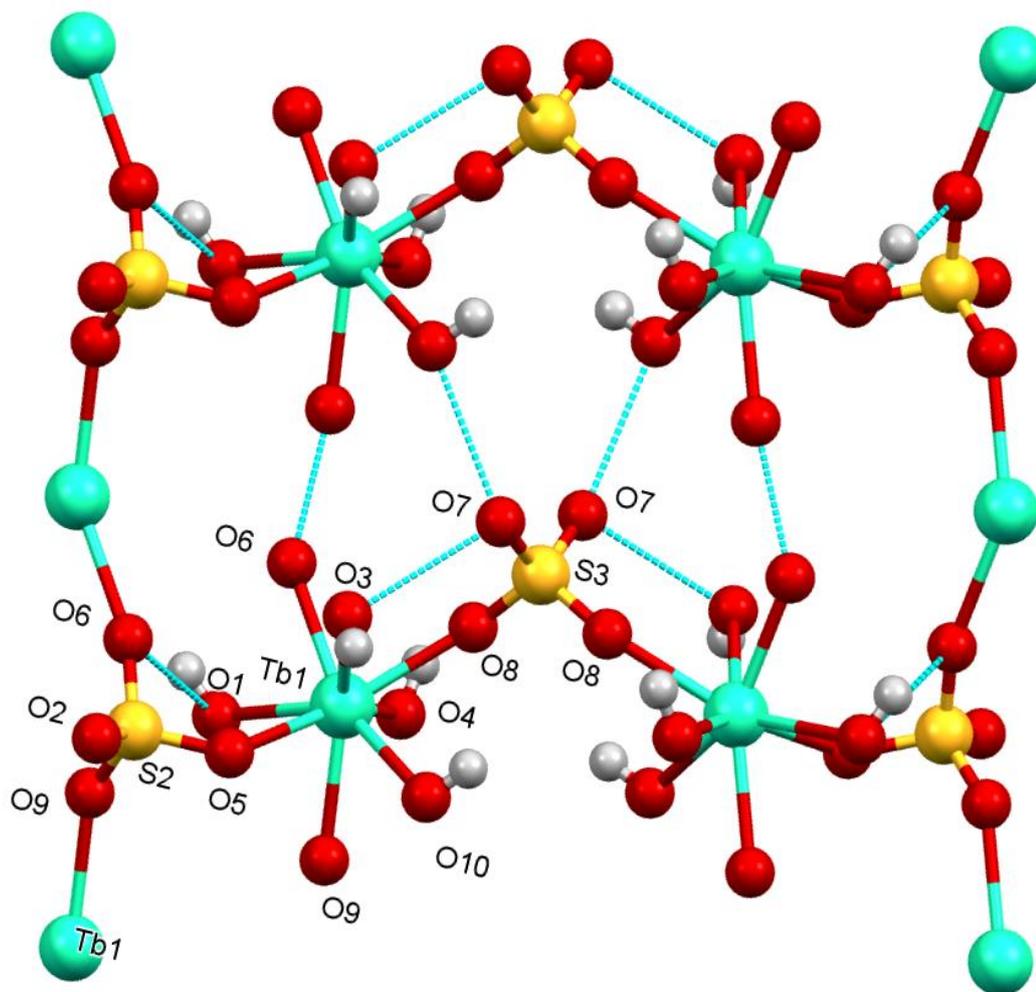


Рисунок 3.8 – Фрагмент кристаллической структуры сульфата тербия после замены молекул H_2O на D_2O . Кристаллографические данные: $\text{D}_8\text{O}_{20}\text{S}_3\text{Tb}_2$, $M = 742.10$, моноклинная, $a = 13.5027(4) \text{ \AA}$, $b = 6.7172(3) \text{ \AA}$, $c = 18.2369(5) \text{ \AA}$, $\beta = 102.133(3)$, $V = 1617.15(9) \text{ \AA}^3$, $T = 293(2)$, пространственная группа $C2/c$ (no. 15), $Z = 4$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 9.165$, измерено отражений 4211, отражений с $I \geq 2\sigma(I)$ 1811 ($R_{\text{int}} = 0.0205$), wR_2 (все отражения) 0.1168, R_1 ($I \geq 2\sigma(I)$) 0.0327

Из сравнения спектров обычных и дейтерозамещенных кристаллов хорошо заметен рост интенсивности фотолюминесценции (Рисунок 3.9).

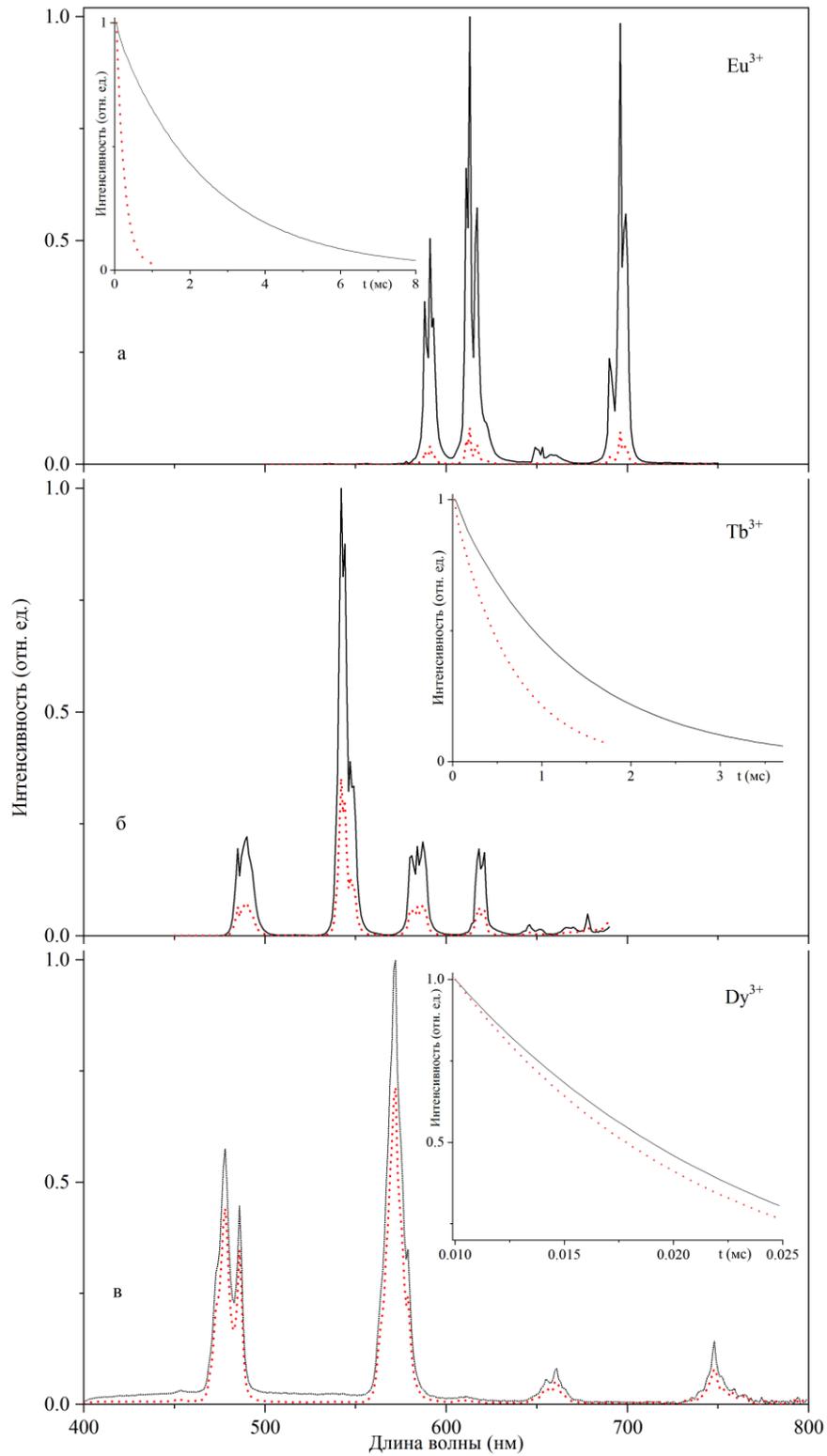


Рисунок 3.9 – Спектры фотолуминесценции кристаллогидратов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ с обычной (сплошная линия) и тяжелой водой (точечная линия), $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$; $\lambda_{\text{возб}}$ для Eu^{3+} - 394 нм, Tb^{3+} - 350 нм и Dy^{3+} - 365 нм; На вставках приведены кривые затухания импульсной ФЛ для кристаллогидратов с H_2O (точечная линия) и D_2O (сплошная линия). Спектр ФЛ зарегистрирован в геометрии наблюдения «на отражение»

Для более корректного сравнения общей интенсивности люминесценции образцов с обычной и дейтерированной водой были проведены вычисления площадей под максимумами спектров. Для единичного максимума можно использовать формулу нормального распределения (функция Гаусса):

$$I(\lambda) = I_{\min} + I_{\max} \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_{i\max})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.3)$$

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, σ определяется по следующей формуле:

$$\sigma = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta\lambda_{i\max}}{\sqrt{\ln 4}} \right) \quad (3.4)$$

где $\Delta\lambda_{i\max}$ – ширина максимума спектра на полувысоте.

Спектр люминесценции, состоящий из нескольких пиков представляется как суперпозиция всех максимумов:

$$I(\lambda) = I_{\min} + \sum_{i=1}^n I_{\max i} \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_{i\max i})^2}{2\sigma_i^2}\right) \quad (3.5)$$

Для сравнения интенсивностей люминесценции были вычислены отношения интеграла общей интенсивности свечения дейтерированного кристаллогидрата к интегралу интенсивности свечения кристаллогидрата с обычной кристаллизационной водой.

$$\frac{S_{I_{D_2O}}}{S_{I_{H_2O}}} = \frac{\int I_{D_2O}(\lambda) d\lambda}{\int I_{H_2O}(\lambda) d\lambda} \quad (3.6)$$

Вычисленные по формуле (3.6) значения данного отношения для различных видов люминесценции изученных солей лантанидов приведены в табл. 3.1 [449].

Таблица 3.1 – 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+}
$\frac{S_{\text{D}_2\text{O}}}{S_{\text{H}_2\text{O}}}$	12	1.4	2.8	6.1	1.5	2.3	4	1.8	2.5

Приведенные на вставках к рисунку 3.9 кривые затухания интенсивности люминесценции при импульсном фотовозбуждении хорошо описываются простой экспонентой:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3.7)$$

где I_0 – максимальная интенсивность свечения в момент прекращения возбуждения, τ – время жизни возбужденного состояния. Полученные из анализа этих кривых времена жизни приведены в табл. 3.2 [449].

Таблица 3.2 – Времена жизни возбужденных состояний ионов лантанидов в обычных и дейтерозамещенных кристаллогидратах

Ln^{3+}	τ	$\tau_{\text{H}_2\text{O}}, 10^{-3}\text{s}$	$\tau_{\text{D}_2\text{O}}, 10^{-3}\text{s}$
Eu^{3+}		0.203	2.38
Tb^{3+}		0.64	1.4
Dy^{3+}		0.011	0.015

Как можно видеть из табл. 3.1, наиболее значимый рост интенсивности люминесценции наблюдается для европия, а наименьший – для диспрозия. 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. Хорошо соблюдается равенство отношений

интенсивностей люминесценции и отношений времен жизни при ФЛ, являющееся следствием простого экспоненциального закона затухания свечения [449].

Ранее, в литературе было описано увеличение интенсивности ФЛ при дейтерировании в растворах и кристаллогидратах. В растворах хлорида тербия дейтерирование ведет к росту интенсивности ФЛ до 10 раз, растет и время жизни τ ионов $^*Tb^{3+}$, приближаясь к предельному значению $\tau_e = 5$ мс [440, 445]. В кристаллогидратах хлорида тербия изотопный эффект вдвое меньше [441]. Как видно из таблицы 3.1, в случае сульфата тербия этот эффект еще скромнее. Аналогичные соотношения изотопных эффектов выявляются при сравнении ФЛ растворов и кристаллогидратов хлорида и сульфата европия [439, 442]. По-видимому, более слабый, чем в растворе, изотопный эффект в кристаллах и в сульфатах по сравнению с хлоридами, может быть объяснен изначально более высокими квантовыми выходами люминесценции, что уменьшает резервы для его роста при дейтерировании.

В то же время, уменьшение изотопного эффекта при переходе от ФЛ к другим видам люминесценции, вероятно, необходимо связать с особенностями способов возбуждения и возможными побочными процессами. Так, в работах [445, 446] при изучении изотопного эффекта для сонолюминесценции хлоридов лантанидов установили, что усиление свечения иона лантанида при дейтерировании, намного меньше, чем аналогичный эффект для ФЛ. Незначительный эффект был объяснен гетерогенностью системы при СЛ (существованием кавитационных пузырьков в растворе) и отсутствующим при ФЛ внутрипузырьковым возбуждением ионов лантанидов, ведущим, к наличию двухстадийного (в газовой фазе и растворе) тушения возбужденных ионов Ln^{3+} [445-447].

Аналогично этому, снижение величины изотопного эффекта для РЛ европия можно предположительно отнести также к наличию «специфического» тушения при этом способе возбуждения, которое для него характерно в ряде случаев [444]. Какие-либо аналогии для подобных изменений изотопного эффекта в случае ТЛ пока отсутствуют и здесь, очевидно, необходимы дальнейшие исследования.

Кроме рассмотренных случаев изменения величины изотопного эффекта у изученных солей лантанидов при дейтерозамещении для разных способов возбуждения можно отметить также весьма незначительное влияние способа возбуждения на спектры свечения [449]. Так, спектры РЛ $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ с кристаллизационной H_2O и D_2O (Рисунок 3.10) и аналогичные спектры ТЛ для этих кристаллогидратов (Рисунок 3.11) совпадают с соответствующими спектрами ФЛ в области излучения иона лантанида.

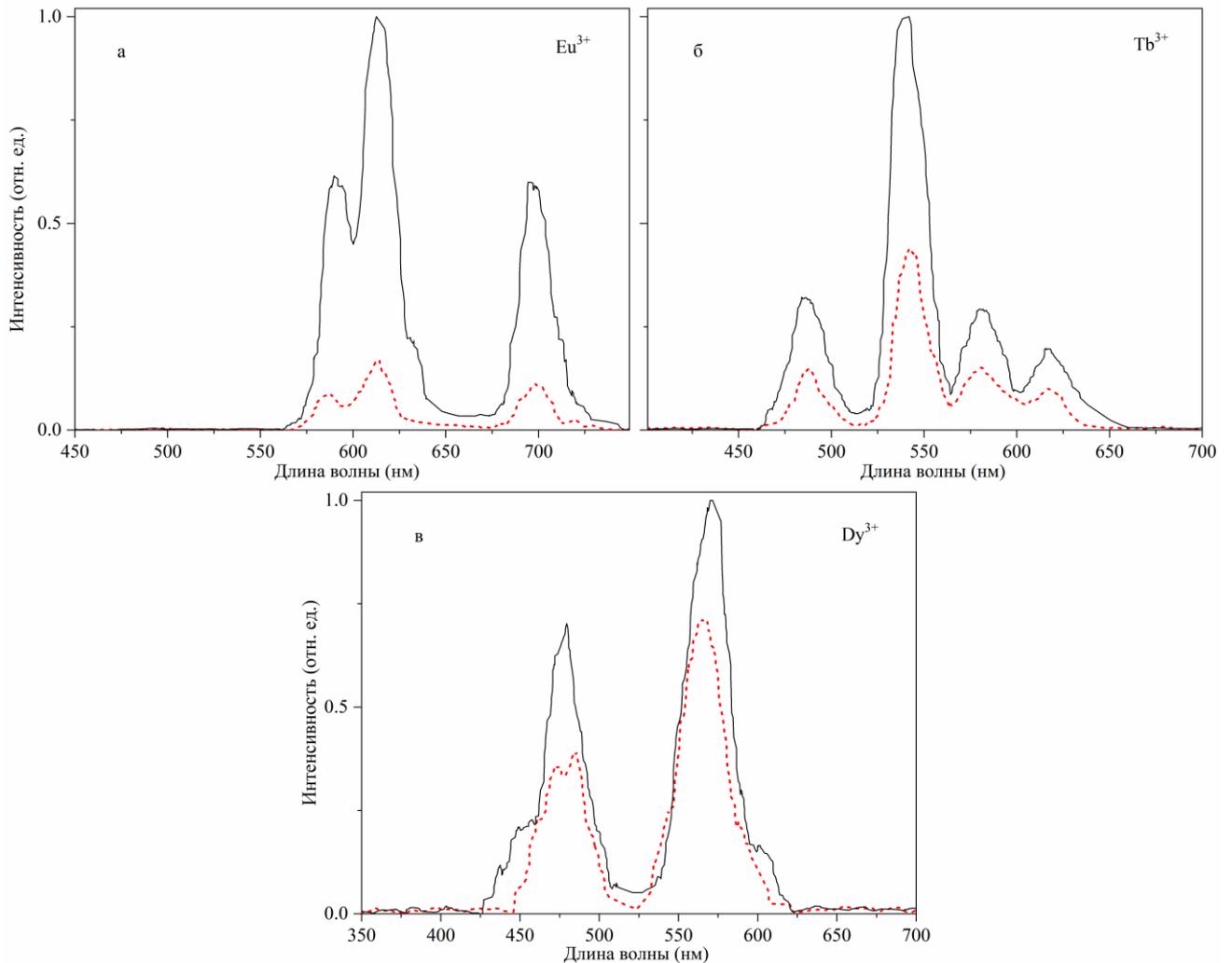


Рисунок 3.10 – Спектры радиолюминесценции кристаллогидратов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (точечная линия) и $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{D}_2\text{O}$ (сплошная линия), $\text{Ln} = \text{Eu}$ (а), Tb (б) и Dy (в);

$X_{\text{ray}}, 45 \text{ кЭВ}; \Delta\lambda = 10 \text{ нм}$

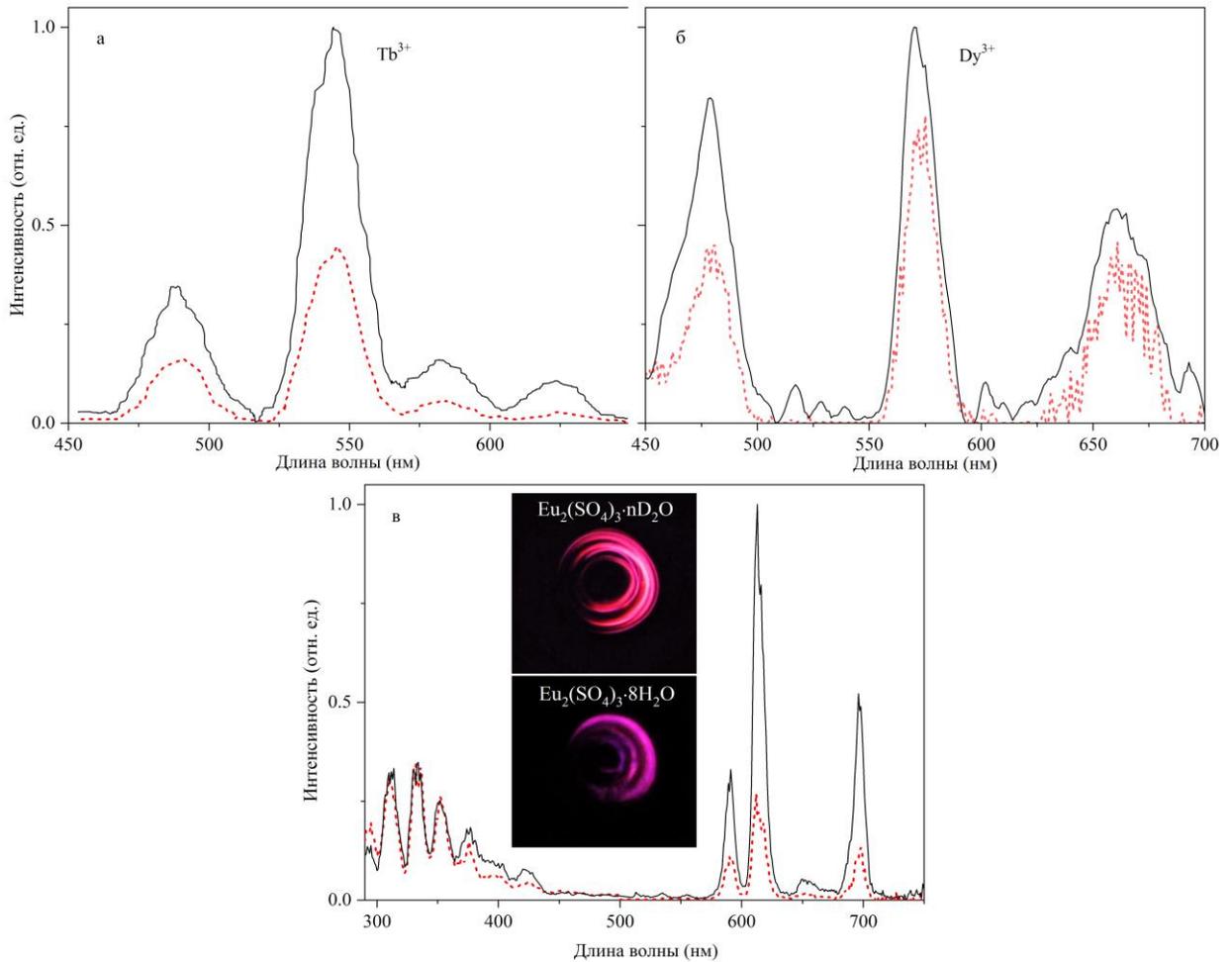


Рисунок 3.11 – Спектры триболоминесценции кристаллогидратов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{D}_2\text{O}$ (сплошная линия) и $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (точечная линия), $\text{Ln} = \text{Tb}$ (а), Dy (б) и Eu (в).

$$\Delta\lambda = 10 \text{ нм (а, б) и } 5 \text{ (в)}$$

В спектрах ТЛ водных и дейтерозамещенных кристаллогидратов сульфатов лантанидов, регистрируются линии *N_2 и электронно-возбужденные ионы Ln^{3+} [72]. Основным отличием между спектрами водных и дейтерозамещенных образцов является увеличение интенсивности твердотельной компоненты ТЛ (иона лантанида) в дейтерозамещенном образце, интенсивность линий N_2 практически не меняется (Рисунок 3.11).

Влияние дейтерирования на интенсивность люминесценции и на время жизни возбужденного состояния 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, являются перспективным методом увеличения интенсивности и улучшения люминесцентных характеристик для последующей разработки триболюминесцентных сенсоров на основе солей лантанидов.

3.1.4 Влияние твердотельных добавок на спектры и интенсивности фотолюминесценции/триболюминесценции сульфатов лантанидов

Так как основными параметрами для исследования ТЛ свойств твердотельных материалов, а также с целью практического применения являются интенсивность свечения и положения максимумов в спектре люминесценции, важно было рассмотреть влияние различных добавок и примесей на эти спектрально-люминесцентные параметры при фото- и механовозбуждении неорганических солей лантанидов. Для выявления некоторых количественных характеристик люминесцентного процесса можно использовать метод тушения свечения различными добавками [451]. Например, присутствие в системе нитрит-иона сильно подавляет ФЛ лантанидов, в том числе иона тербия(III) [452]. Тушение Tb^{3+*} ионом NO_2^- происходит в результате резонансного переноса энергии с электронных уровней иона тербия на триплетный уровень нитрит-иона [453]. NO_2^- , также тушит и солюминесценцию раствора хлорида тербия, константа скорости бимолекулярной реакции тушения ионов тербия составила $2.5 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [454].

Как и следовало ожидать, добавка $NaNO_2$ (смешивание) к кристаллам сульфата тербия, приводит к тушению твердотельной и газовой компоненты ТЛ [396, 455] (Рисунок 3.12а). По-видимому, это связано с действием NO_2 группы. Подавление свечения иона $*Tb^{3+}$ и $*N_2$, свидетельствует о миграции энергии (экситонный механизм) возбуждения внутри и на поверхности кристаллов [455-457]. Процесс безызлучательной дезактивации посредством процесса переноса энергии возбуждения от уровней энергии иона $*Tb^{3+}$ и молекулярного азота на триплетные уровни NO_2^- , представлен на диаграмме (Рисунок 3.12б).

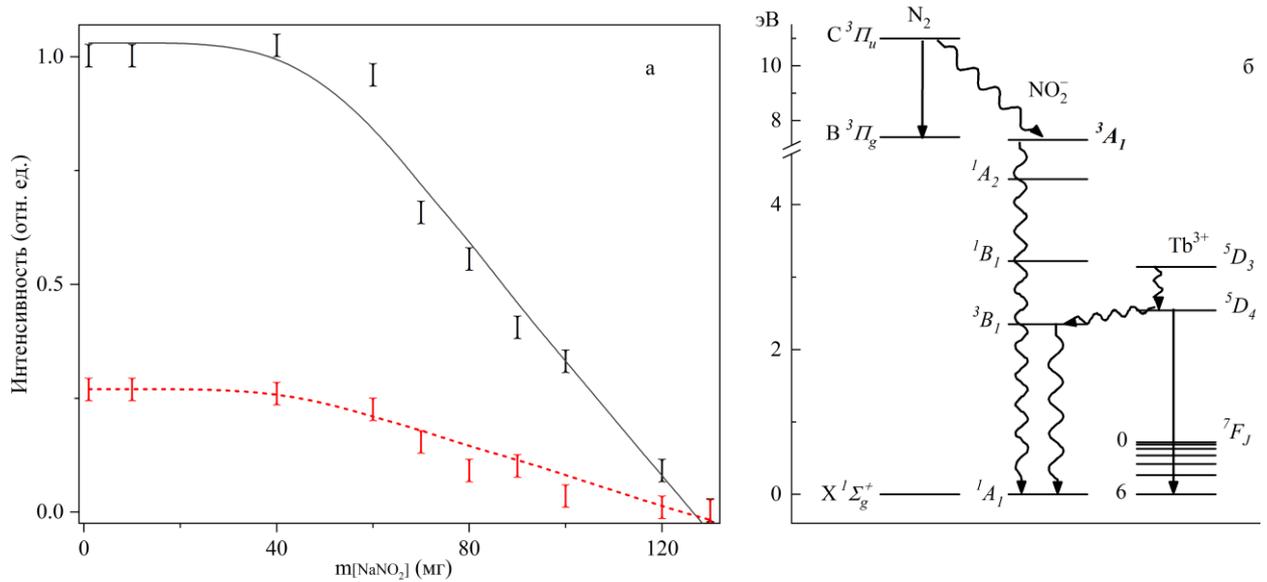


Рисунок 3.12 – а) Зависимость интенсивностей азотной (сплошная линия) и твердотельной (точечная линия) компонент спектра ТЛ кристаллов $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при добавлении NaNO_2 . Используются светофильтр УФС-2 (260 – 400 нм) и интерференционный фильтр ($\lambda = 546$ нм). б) Схема уровней энергии и возможных путей дезактивации электронно-возбужденных иона Tb^{3+} и молекулы N_2 в присутствии тушителя – NO_2^-

Еще одним из ярких представителей тушителей люминесценции, обладающих эффективным тушением электронно-возбужденных состояний различных органических соединений в растворах, являются фуллерены [458-461]. Интерес к материалам, содержащим в своем составе фуллерены, возник в связи с возможностью их использования при разработке различных оптически активных систем, например, преобразователей солнечной энергии, лазерных затворов, фотоэлементов [462-466]. Изучение эффектов активации и тушения люминесценции в композициях, содержащих фуллерены, является актуальным. Обнаружено также тушение фуллеренами люминесценции ионов трехвалентных лантанидов в растворах [467, 468]. Авторы этих работ отмечают высокую эффективность реакций тушения фуллеренами в растворах, протекающих с константами скорости близкими, или даже превышающими, величину константы скорости, определяемую диффузионным пределом 10^{10} л/(моль·с) [451]. Данный

фактор делает ожидаемыми эффекты тушения фуллеренами различных люминофоров и в твердофазных композициях, аналогичные обнаруженным нами фактам тушения ФЛ и ТЛ в смесях кристаллов сульфата тербия и нитрита натрия. В связи с этим изучены закономерности влияния добавок фуллеренов C_{60} и C_{70} на спектральный состав и интенсивность свечения возбужденного иона Tb^{3+} при ФЛ и ТЛ кристаллогидрата сульфата тербия. Кроме влияния фуллеренов на твердотельную компоненту спектра ТЛ, было рассмотрено также и действие фуллеренов на газовую компоненту (свечения молекул азота на воздухе). В механической смеси кристаллов сульфата тербия и фуллеренов C_{60}/C_{70} наблюдается сильное тушение фотолюминесценции возбужденного иона Tb^{3+} (Рисунок 3.13а) [469]. 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+} , соответствующие электронным переходам ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ ($j=0\dots6$), не сдвигаются (Рисунок 3.13б).

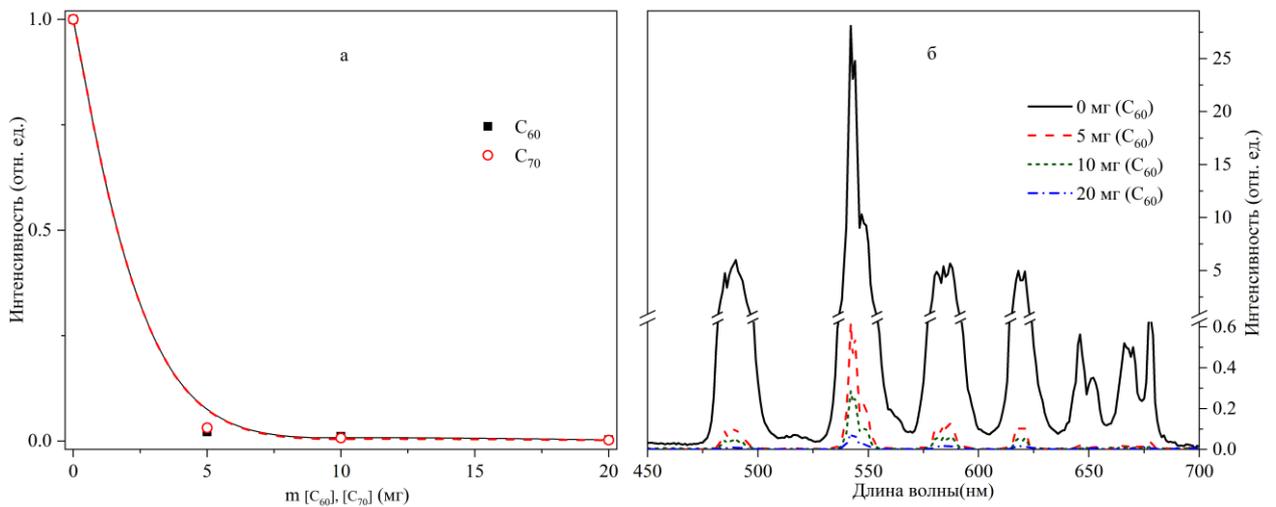


Рисунок 3.13 – а) Зависимости интенсивностей ФЛ $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (200 мг) при добавлении C_{60} и C_{70} , $\lambda_{возб} = 370$ нм, $\lambda_{люм} = 543$ нм. б) Спектры, иллюстрирующие тушение ФЛ $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ фуллереном C_{60} , $\lambda_{возб} = 370$ нм, $\Delta\lambda = 0.5$ нм

По-видимому, столь эффективное тушения ФЛ кристаллов сульфата тербия в механической смеси с фуллеренами свидетельствует о наличии механизма тушения в твердой фазе, аналогичному механизму тушения в растворах [460], то есть за счет безызлучательного переноса энергии от возбужденного иона Tb^{3+} на

молекулу фуллерена. Об этом свидетельствует и наблюдаемое в смеси кристаллов усиление интенсивности 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 (Рисунок 3.14). Очевидно, в смеси кристаллов перенос энергии осуществляется через области контакта поверхностей люминофора и тушителя [469].

Так, интенсивность ФЛ фуллеренов в смеси с сульфатом тербия примерно в 2 раза выше по сравнению с интенсивностью ФЛ чистых фуллеренов C_{60} и C_{70} [469]. Наряду с этим, в спектре ФЛ фуллерена C_{60} в присутствии кристаллов $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ наблюдается гипсохромный сдвиг максимума свечения (Рисунок 3.14а). Можно предположить, что в областях контакта кристаллов происходит взаимодействие молекул люминофора и тушителя, схожее с процессом комплексообразования между ними, ведущее к перераспределению электронной плотности, следствием чего является увеличение энергетического зазора между высшей занятой и низшей свободной молекулярными орбиталями фуллерена, переход между которыми ответственен за электронное возбуждение. 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 3.15 приведен график зависимости интенсивности газовой (эмиттер N_2) и твердотельной (эмиттер Tb^{3+}) компонент спектра ТЛ $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ от количества добавляемых кристаллов C_{60} и C_{70} . Заметно, что вначале происходит резкое снижение интенсивности ТЛ почти в 2 раза, однако последующее добавление фуллерена ведет к незначительному снижению 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 3.13а) [469].

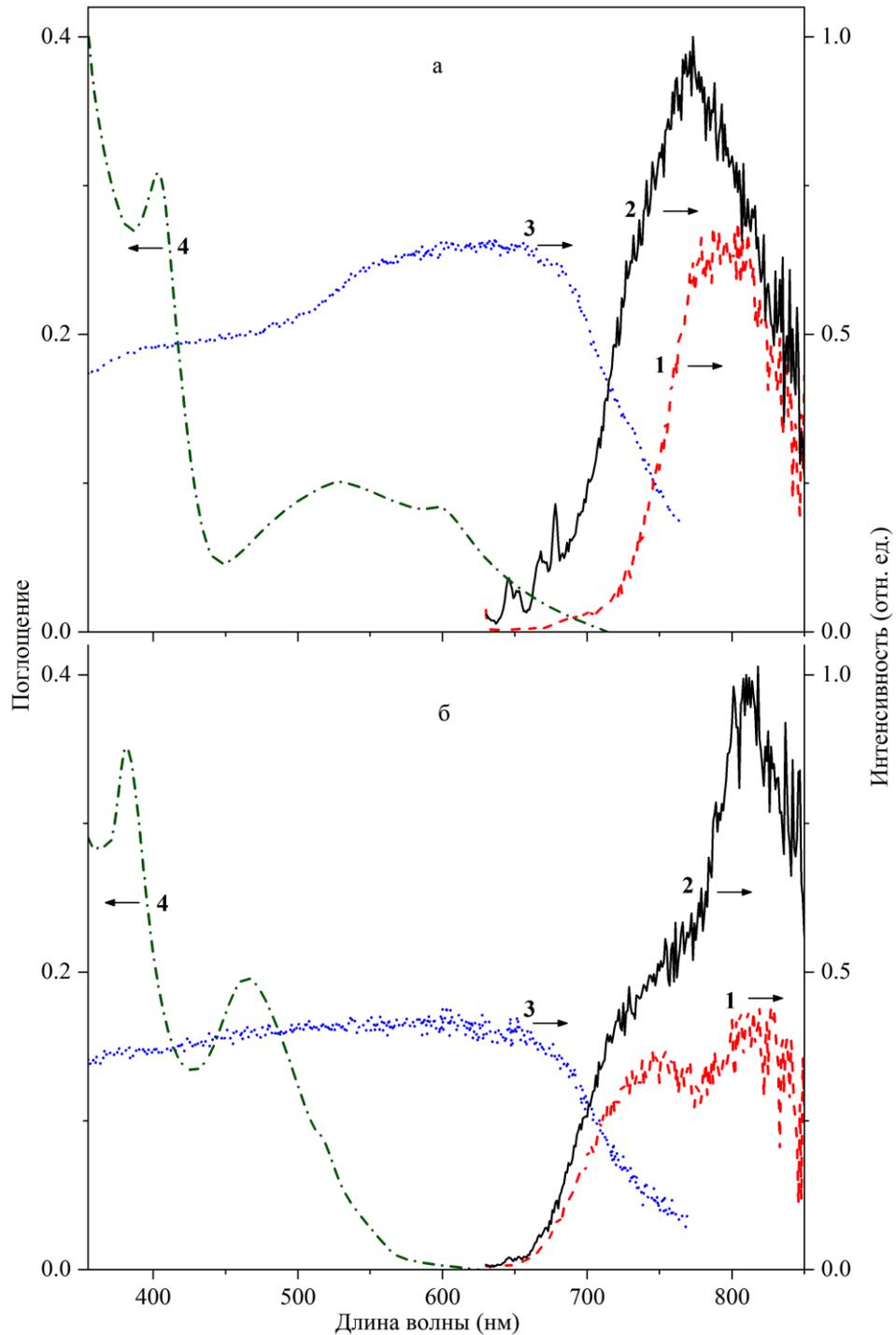


Рисунок 3.14 – Спектры ФЛ фуллерена C_{60} (а) и C_{70} (б) – 1 (штриховая красная линия), в твердофазной смеси фуллерена с $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ в соотношении 1:10 – 2 (сплошная черная линия). Спектры возбуждения ФЛ фуллерена C_{60} (а) и C_{70} (б) – 3 (точечная синяя линия). Спектры поглощения фуллерена C_{60} (10^{-4} М) и C_{70} (10^{-5} М) в толуоле при комнатной температуре (295 К) – 4 (штрихпунктирная зеленая линия). Для спектров ФЛ $\lambda_{\text{возб}} = 488$ нм, для спектров возбуждения ФЛ $\lambda_{\text{люм}} = 750$ нм (C_{60}) и 810 нм (C_{70}), $\Delta\lambda = 2$ нм

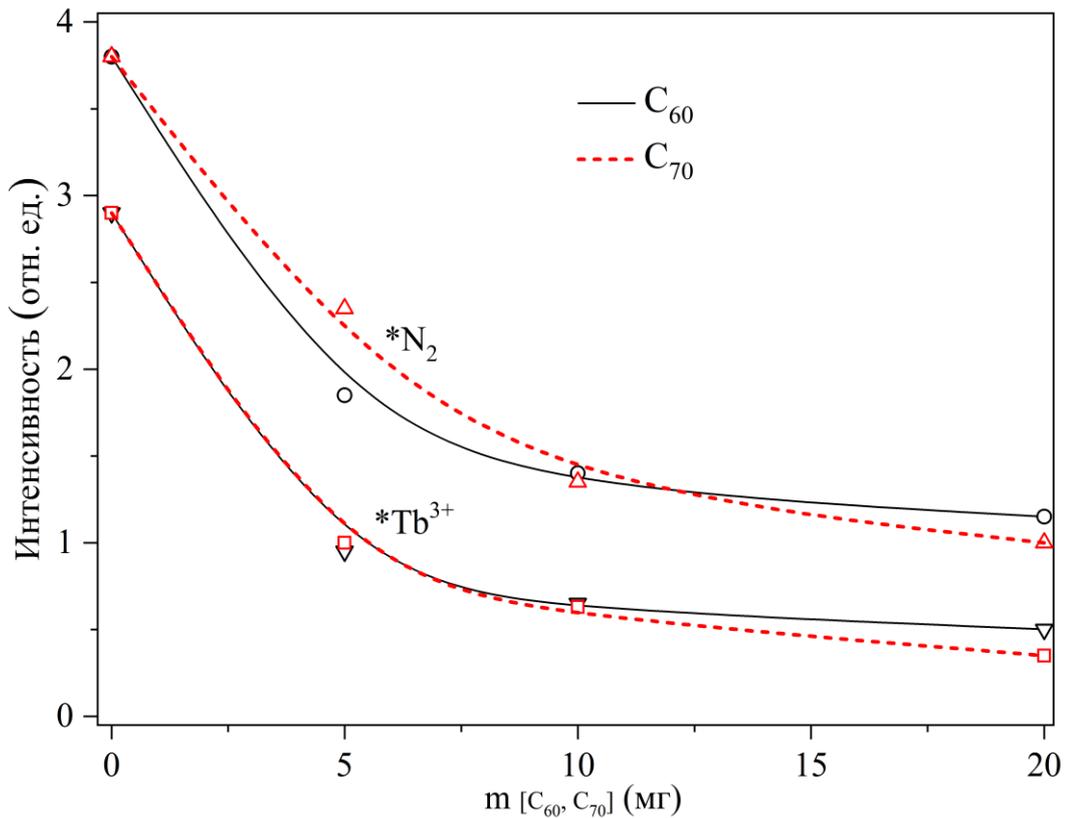


Рисунок 3.15 – Зависимости интенсивностей азотной (*N₂) и твердотельной (*Tb³⁺) компонент спектра ТЛ Tb₂(SO₄)₃·8H₂O (200 мг) при добавлении C₆₀ и C₇₀. Использованы светофильтр УФС-2 (260 - 400 нм) для выделения свечения N₂ и интерференционный фильтр (λ - 546 нм) – для Tb³⁺

Так как электрическая теория возникновения свечения при деструкции неорганических солей лантанидов лежит в основе их ТЛ [88, 243] с большой степенью вероятности 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 [470-472]), способствуют образованию сильных локальных электрических полей при разных воздействиях и, как следствие, к стабильной эмиссии электронов [473, 474]. 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. В подтверждение гипотезы о влиянии электрофизических свойств кристаллов тушителя на эффективность тушения при ТЛ приведем также факт того, что добавка диэлектрических кристаллов нитрата натрия (20 мг) к сульфату тербия (200 мг) в соотношении 1 к 10 приводит к практически полному тушению ТЛ (Рисунок 3.16а), хотя при ФЛ тушение нитратом натрия возбужденных ионов Tb^{3+} практически не наблюдается (Рисунок 3.16б). Это соответствует тому, что в водном растворе истинного (кроме вызванного поглощением возбуждающего излучения) тушения люминесценции акваиона тербия анионом NO_3^- не существует [453, 475]. В данном случае при ТЛ добавление нитрата натрия, в отличие от добавок фуллеренов, приводит к снижению электропроводности и величины накапливаемого на поверхности сульфата тербия эффективного заряда [469].

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 тербия(III), очевидно, действует и при ТЛ. Кроме того, наличие тушения фуллеренами не только люминесценции ионов Tb^{3+} , но и молекул азота, свидетельствует о существовании еще одного процесса тушения, протекающего на поверхности кристаллов:



где Δ – тепловая энергия, переданная кристаллу.

При ТЛ тушащее действие фуллеренов на люминесценцию ионов тербия проявляется слабее в отличие от ФЛ, что, вероятно, связано с электрической природой возникновения свечения при механической деструкции кристаллов.

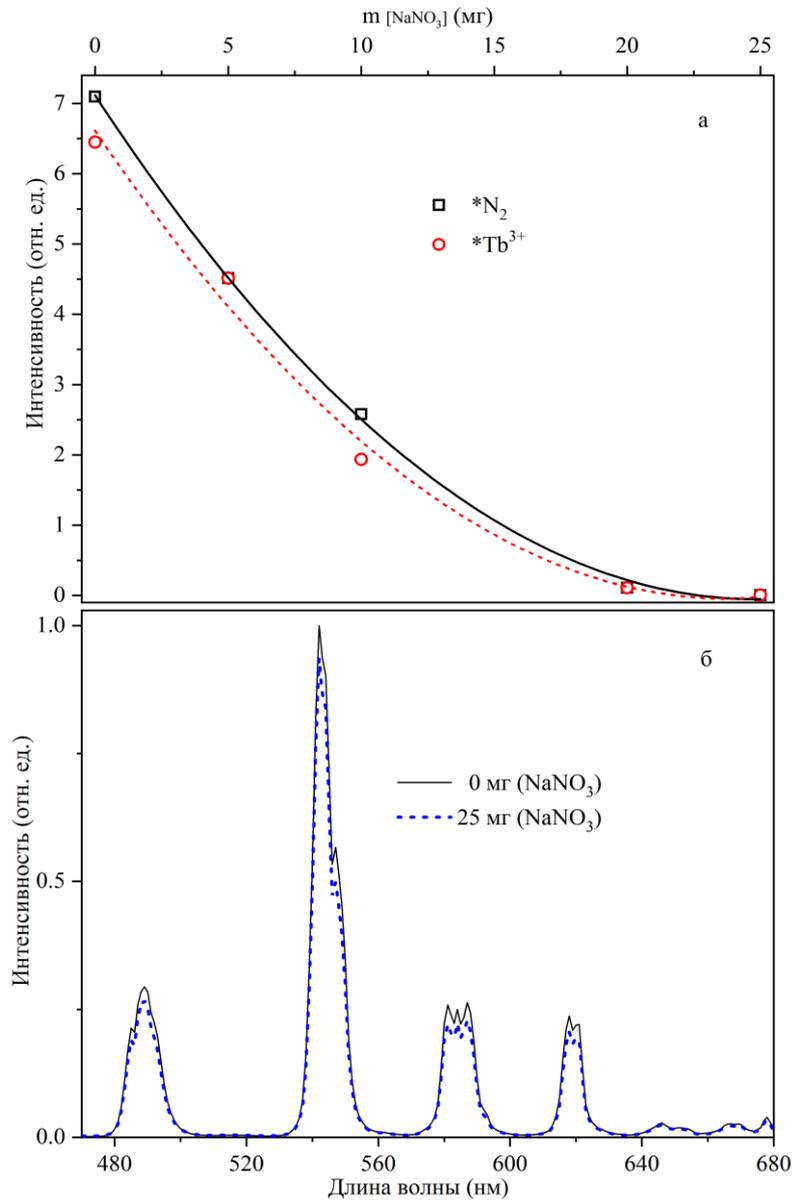


Рисунок 3.16 – а) Зависимость интенсивностей азотной (*N₂) и твердотельной (*Tb³⁺) компонент спектра ТЛ Tb₂(SO₄)₃·8H₂O (200 мг) при добавлении NaNO₃. Использованы светофильтр УФС-2 (260 - 400 нм) для выделения свечения N₂ и интерференционный фильтр (λ - 546 нм) – для Tb³⁺. б) Спектры ФЛ Tb₂(SO₄)₃·8H₂O без (сплошная линия) и с добавкой NaNO₃ (точечная линия). λ_{возб} - 370 нм, Δλ = 0.5 нм

3.2 Триболоминесценция полиядерных ароматических углеводородов и металлорганических соединений

Известно, что порядка 50 % твердотельных кристаллических материалов могут обладать ТЛ [88]. Среди этих веществ органические и металлоорганические

соединения, благодаря их хорошим люминесцентным свойствам [1-3, 476-479], предлагаются использовать как основу для триболюминесцентных сенсоров или датчиков деструкции различных сооружений [4, 5]. Спектры ТЛ большинства твердотельных ароматических веществ (обладающие высокими квантовыми выходами свечения [6]) состоят из собственной люминесценции кристаллов то есть твердотельная компонента [1]. Изменение структуры, путем присоединения различных молекул к ПАУ или металлоорганических соединений/комплексов можно регулировать интенсивность свечения, а также положение максимума в спектрах ТЛ. Эти свойства улучшают спектрально-люминесцентные характеристики необходимые для создания ТЛ сенсоров разрушений с люминесценцией в широкой области спектра, и достаточной яркостью, необходимой для применения в конструкционных объектах.

3.2.1 Триболюминесценция полициклических ароматических углеводородов с изолированными и конденсированными бензольными кольцами

В основе механизма возникновения триболюминесценции лежат преимущественно разрядные явления, возникающие во время разрушения кристаллов, или в результате пьезоэлектрического эффекта [4, 5, 88]. В связи с этим основным условием возникновения разрядов, является нецентросимметричность кристаллов, необходимая для разделения и рекомбинации зарядов [4, 88, 480]. В тоже время, незамещенные полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) с конденсированными или сопряженными кольцами, обладающие высоким квантовым выходом фотолюминесценции, широко применяемые как органические сцинтилляторы (нафталин, антрацен, п-терфенил [481]), имеют преимущественно симметричную кристаллическую решетку. В работах [34, 37] были рассмотрены кристаллы этих ПАУ, ТЛ при ударном воздействии не была обнаружена [482]. Свечение наблюдалось только для фенантрена с нецентросимметричной кристаллической решеткой. При незначительном усложнении структуры, то есть при замещении или присоединении атомов и молекул к ПАУ, соответственно нарушению

симметричности кристаллической решетки, возможно возникновение интенсивной ТЛ [4, 5, 37, 38], спектры которой в большинстве случаев совпадают со спектром флуоресценции кристаллов. В [483, 484] была обнаружена ТЛ при ударном воздействии на синтезированные нецентросимметричные кристаллы производных антрацена. Однако в некоторых случаях, триболюминесценцией при растирании кристаллов обладали и центросимметричные кристаллы. Авторы объяснили это тем, что во время механического воздействия на такие кристаллы возможно возникновение локальной антисимметрии в твердом теле вдоль плоскостей упаковки в кристаллах и соответственно разделение разноименных зарядов. Отмечалось, что для возбуждения ТЛ кристаллов немаловажную роль играют примеси, дефекты и ловушки в кристаллической решетке, что было показано на примере карбозола и его производных [48, 485], которые содержали примесь антрацена. Для этих соединений наблюдалось интенсивная ТЛ, возникающая в результате разделения зарядов во время механовоздействия. В последнее время ТЛ была обнаружена у широкого круга синтезированных ароматических кристаллов, производных нафталина, антрацена и других ПАУ, с нецентросимметричной кристаллической решеткой [42, 66, 486-489]. Все эти исследования были посвящены регистрации ТЛ при ударном воздействии. Изучение ТЛ ПАУ в условиях механического растирания кристаллов еще не производилось. Поэтому для выявления возможности использования и закономерностей спектрально-люминесцентного распределения свечения кристаллов центросимметричных ПАУ, возникающего во время механического растирания, нами была исследована триболюминесценция ряда не изученных ранее ПАУ с изолированными и конденсированными кольцами (нафталин, транс-стильбен, п-терфенил антрацен, фенантрен, тетрацен, трифенилен, пирен и коронен) и их смесей с идентификацией основных эмиттеров [482, 490].

Для исследуемых кристаллов ПАУ были зарегистрированы спектры поглощения, возбуждения ФЛ и ФЛ растворов и твердотельных образцов, определены времена жизни возбужденных состояний эмиттеров ТЛ. В растворах в основном регистрируются полосы флуоресценции [6]. Для твердотельных

образцов в некоторых случаях в спектрах ФЛ наблюдаются эксимерное свечение, особенно это характерно для пирена и коронена (Рисунок 3.17), спектр которых становится бесструктурным и смещается в красную область [491-493]. Во время фотовозбуждения микрокристаллов транс-стильбена, нафталина, антрацена и тетрацена наблюдается эффект реабсорбции (Рисунок 3.18).

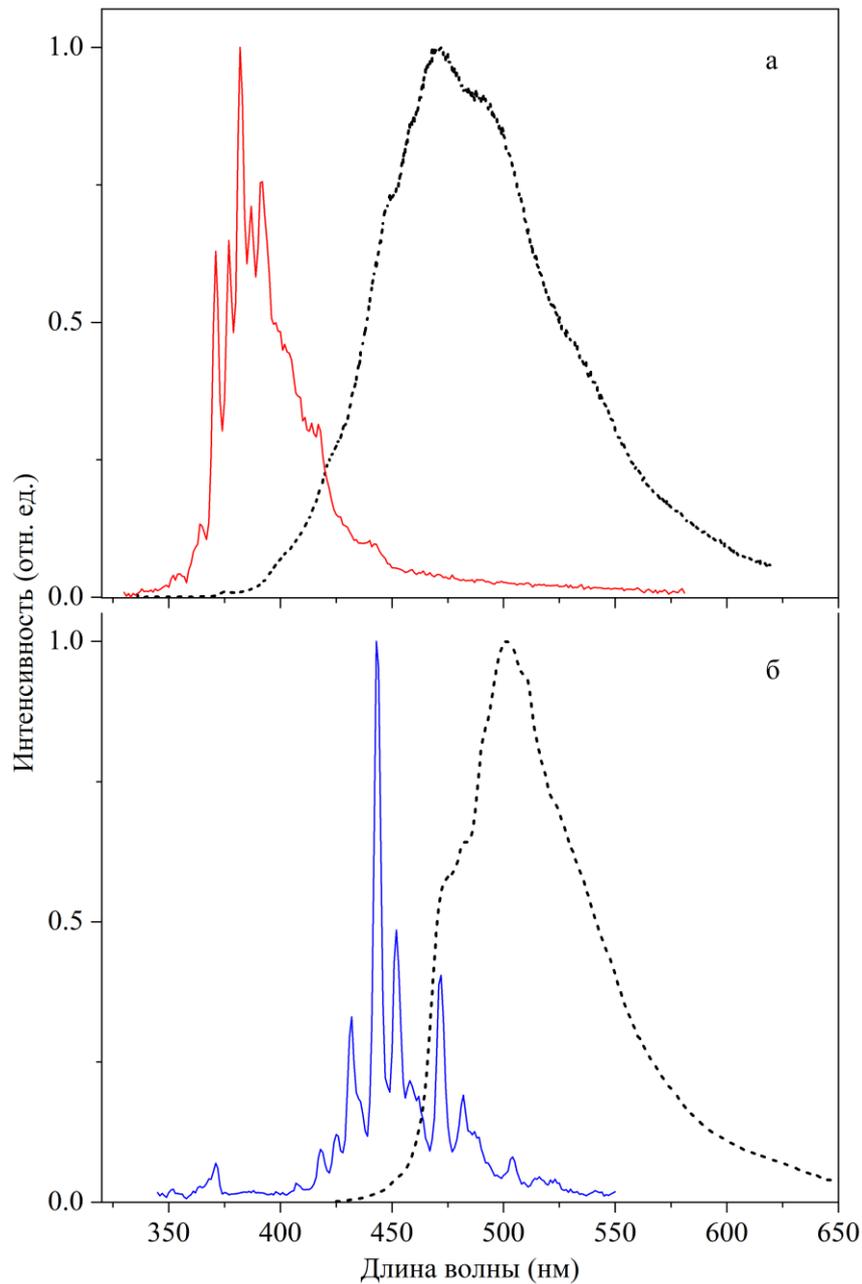


Рисунок 3.17 – Спектры ФЛ растворов (сплошная линия) пирена (а) и коронена (б) в бензоле ($2.5 \cdot 10^{-5}$ М), и ФЛ микрокристаллов (точечная линия) пирена (а) и коронена (б). $\lambda_{\text{возб}}$ 320 нм (а) и 300 нм (б), $\Delta\lambda = 0.5$ нм

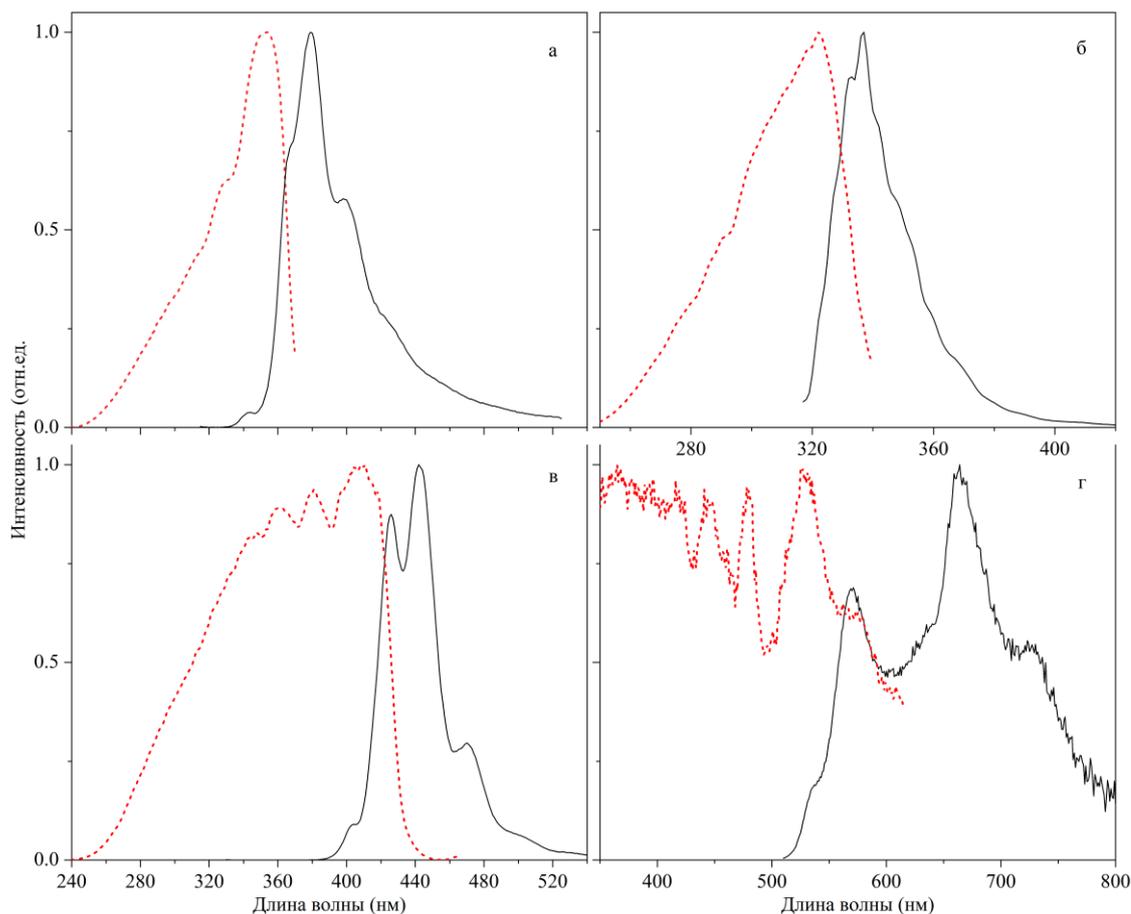


Рисунок 3.18 – Спектры возбуждения ФЛ (точечная линия) и фотолюминесценции (сплошная линия) микрокристаллов транс-стильбена (а), нафталина (б), антрацена (в) и тетрацена (г). $\lambda_{\text{возб}}$ 290 (а, б) 350 нм (в) и 450 нм (г), $\Delta\lambda = 0.5$ нм

В связи с этим, интенсивность полос в коротковолновой области спектра этих ПАУ заметно ослабляется [493]. Время жизни возбужденных состояний при ФЛ для твердотельных образцов варьируется от ~ 3 до 65 нс (Таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Время жизни возбужденных состояний и относительные интенсивности ТЛ полициклических ароматических углеводородов

ПАУ	Нафт алин	т- Стильбен	п- Терфенил	Антрац ен*	Фенан трен	Пирен	Трифенил ен	Тетрац ен	Коронен
$\lambda_{\text{макс}}$ (нм)	337	378	400	422	406	467	432	661	501
$I_{\text{ТЛ}}$ (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.

Далее исследовали триболоминесценцию ПАУ. Так как при ударном воздействии на данные ПАУ свечение отсутствует [34, 37], был выбран способ возбуждения люминесценции методом растирания кристаллов мешалкой по дну кюветы. Во-первых, возбуждение ТЛ методом растирания твердых веществ показало себя эффективным, например, при исследовании ТЛ неорганических солей лантанидов [392, 404] (глава 3.1), а также во время ТЛ сложных эфиров 9-антраценкарбоновой кислоты, где свечение возбуждали растиранием кристаллов в пробирке стеклянными стержнями [484]. В случае механического растирания кристаллов мешалкой, возникающее свечение остается стабильным достаточно длительное время, что дает возможность записывать спектр с помощью сканирующего монохроматора (см. главу 2 и 3.1). При возбуждении триболоминесценции ПАУ была выбрана скорость вращения мешалки ~1200 об/мин (при больших оборотах кристаллы нагревались и “размазывались” по дну кюветы, что препятствовало надежному возбуждению и регистрации ТЛ). При этой скорости растирания ПАУ наблюдалось стабильное свечение, позволяющее регистрировать спектры ТЛ [482, 490]. При этом рентгеновские дифрактограммы показали, что механическое воздействие на полиароматические углеводороды не приводит к созданию новых продуктов. После механического растирания порошков наблюдается незначительное уширение пиков и небольшое снижение интенсивности, что указывает на уменьшение размеров кристаллической фазы. Во-вторых, рассмотренные нами кристаллы ПАУ являются centrosymmetric [34, 494-496], кроме трифенилена, которая является хиральной молекулой [497]. Механическое воздействие на подобные centrosymmetric кристаллы в большинстве случаев не возбуждает ТЛ [37, 38]. В тоже время, при растирании в некоторых случаях ТЛ возникает [484]. Действительно, при данном способе деформации, благодаря образованию большего количества плоскостей скольжения, увеличиваются площади поверхностей контакта между частицами, следовательно, возрастает количества 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 (Рисунок 3.19 и 3.20). В случае тетрацена (квантовый выход ФЛ кристаллического тетрацена составляет 0.002 [498]), ввиду слабого свечения во время деструкции, спектр ТЛ не регистрируется. Наиболее интенсивная ТЛ характерна для кристаллов трифенилена (табл. 3.3).

Также в спектрах ТЛ этих ПАУ в атмосфере воздуха не наблюдается свечение молекулярного азота в УФ области спектра. Одной из причин отсутствия свечения N_2 в УФ области может быть сильное поглощение света в этой области молекулами ПАУ. В тоже время, так как механизм возникновения газофазного свечения связан с разрядными явлениями [4, 88], в атмосфере благородных и углеводородных газов в спектрах ТЛ регистрируется свечение атомов и радикальных продуктов разложения этих газов. Однако в нашем случае при ТЛ ПАУ кроме трифенилена [490] в атмосфере азота, неона, или аргона линии этих газов практически не наблюдаются (действие различных газов на ТЛ будет более подробно рассмотрено в следующем разделе). Это свидетельствует о том, что разряды, возникающие между разноименными заряженными поверхностями трещин в кристаллах во время деструкции [34, 88] не являются основным источником возникновения ТЛ полиароматических углеводородов. В данном случае, как было описано ранее в работах [4, 242, 484] 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 полиароматические углеводороды [242, 484]. Под действием этих процессов происходит заселение возбужденных состояний (центров люминесценции в объеме кристалла) с последующим высвечиванием в твердой фазе. В случае трифенилена свечение, по-видимому, возникает в результате разрядных явлений и рекомбинации зарядов

в электрическом поле кристалла, что подтверждается ростом интенсивности свечения.

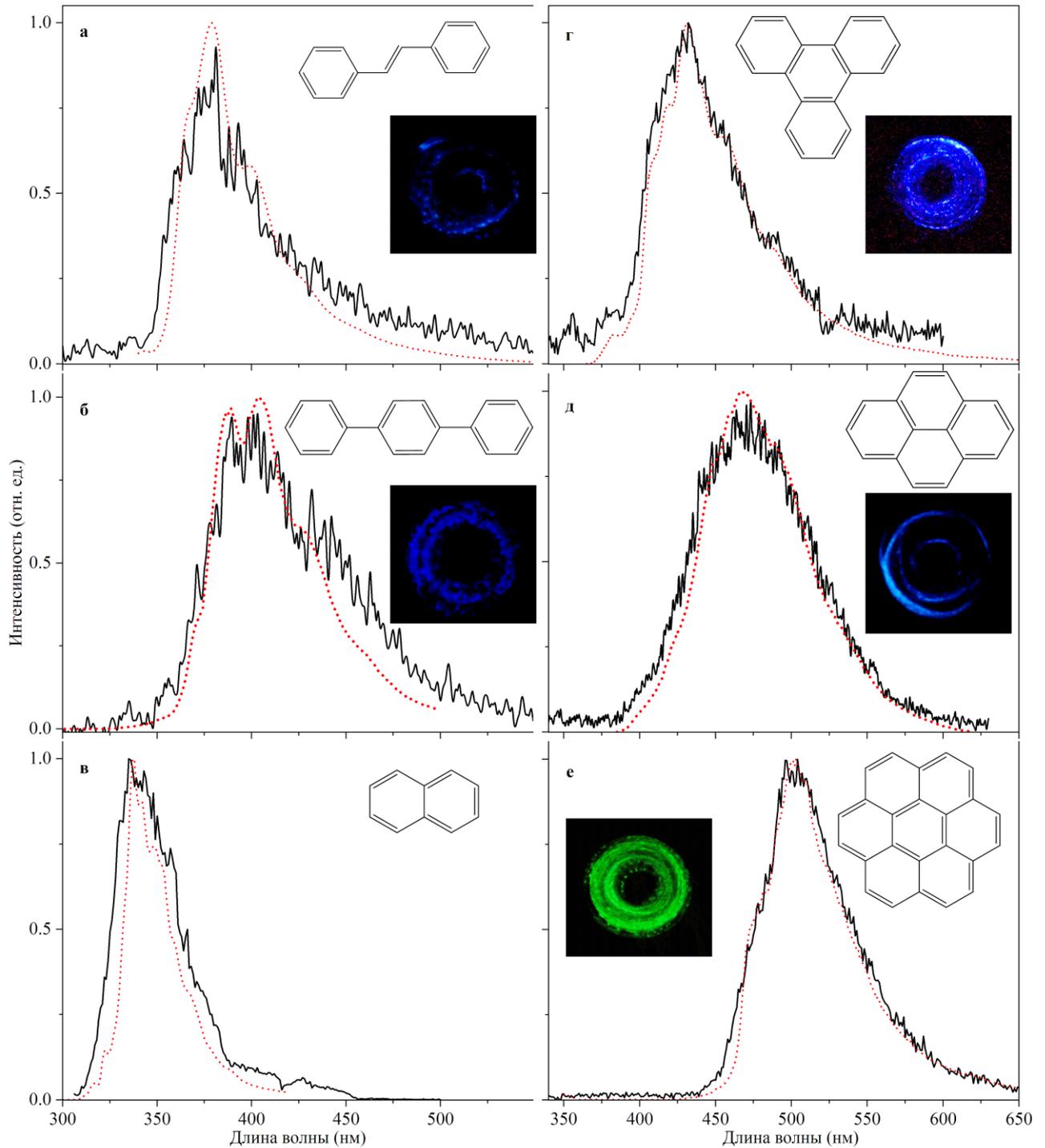


Рисунок 3.19 – Спектры ТЛ (сплошная линия) и ФЛ (точечная линия): т-стильбена (а), п-терфенила (б), нафталина (в), трифенилена (г), пирена (д), коронена (е) при комнатной температуре (297 К). $\lambda_{\text{возб}}$ 310 нм (а и в), 350 нм (б, г, д и е) $\Delta\lambda = 0,5$ для ФЛ и 5 нм для ТЛ. На вставках представлены фото ТЛ при выдержке: а и б – 20 с, г – 4 с, д и е – 8 с

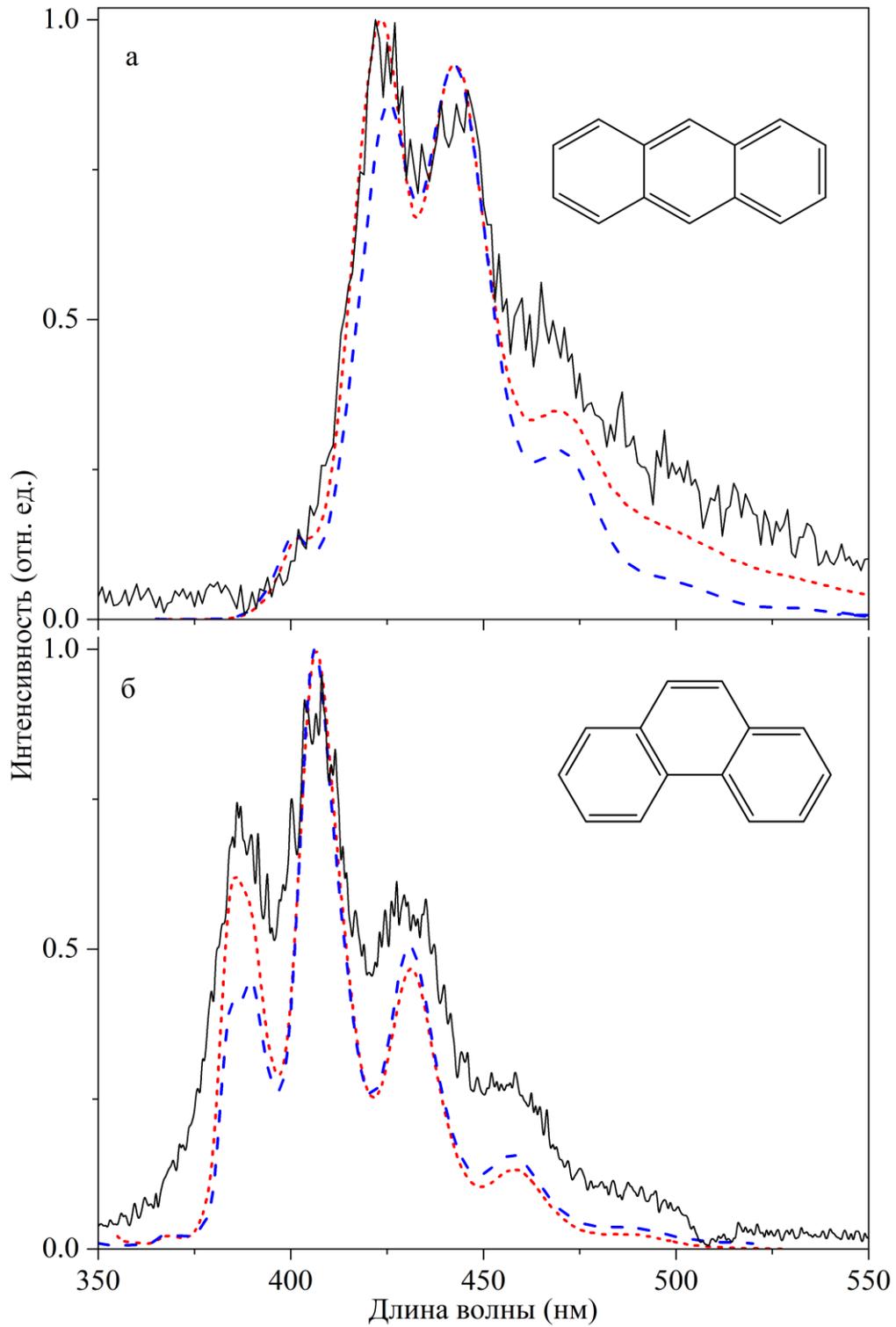


Рисунок 3.20 – Спектры ТЛ (сплошная линия), ФЛ (точечная линия) растертого порошка и ФЛ кристаллов (пунктирная линия): антрацена (а), фенантрена (б) при комнатной температуре (297 К). $\lambda_{\text{возб}}$ 350 нм, $\Delta\lambda = 0.5$ для ФЛ и 5 нм для ТЛ

Ранее отмечалось [4], что в отличие от “разрядных” кристаллов, где люминесценция обусловлено преимущественно свечением N_2 , при ТЛ полиароматических соединений свечение может быть связано с флуоресценцией или фосфоресценцией кристаллов. Так, во время механического растирания стильбена, п-терфенила и нафталина (Рисунок 3.19а, б, и в) в спектре ТЛ регистрируются полосы, совпадающие со спектром флуоресценции. В случае ТЛ антрацена и фенантрена наблюдается незначительное отличие интенсивностей отдельных полос по сравнению со спектром ФЛ (Рисунок 3.20). При ФЛ микрокристаллов из-за сильного самопоглощения, интенсивность максимумов в коротковолновой области слабее. Однако при фотовозбуждении сильно растертого до порошкообразного состояния кристаллов антрацена и фенантрена форма спектров идентична спектрам ТЛ (максимумы при 425 нм (антрацен) и 385 нм (фенантрен) становятся наиболее интенсивными). По-видимому, из-за того, что светосбор происходит с верхней поверхности слоя порошка, во время ТЛ или ФЛ растертых микрокристаллов антрацена излучение подвергаются незначительному самопоглощению.

При ТЛ пирена и коронена в спектрах, также как и при ФЛ, с высокой интенсивностью регистрируются полосы свечения димера (эксимерная люминесценция) этих ПАУ (Рисунок 3.19д, е), люминесценция мономера отсутствует [482]. 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 [496, 499, 500]. 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.

В дополнение также был проведен поиск возможной люминесценции мономера пирена и коронена в твердой фазе. В работах [6, 491] было показано, 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, например, к нафталину добавляли пирен и возбуждали ТЛ. Стабильная триболоминесценция мономера пирена возникает при соотношении нафталина к пирену 200:1 (Рисунок 3.21), дальнейшее добавление пирена не приводит к заметному росту интенсивности ТЛ. Свечение мономера пирена при ТЛ на смеси, по-видимому, возникает в результате безызлучательного переноса энергии возбуждения на молекулу добавки. Возможность переноса энергии по аналогичному механизму во время ТЛ смеси твердотельных веществ было показано в экспериментах по свечению смеси кристаллов фенантрен/тетрахлорфталевого ангидрида. Спектр ТЛ этой смеси совпадает со спектром ФЛ тетрачлорфталевого ангидрида [37]. Перенос энергии (как было показано в предыдущем разделе) приводящий к тушению свечения N_2 и Ln^{3+} , наблюдался также при ТЛ в смесях солей лантанидов с нитритом натрия и фуллеренами C_{60}/C_{70} [455, 469]. Благодаря обнаруженному эффективному переносу энергии между различными молекулами ПАУ, нами, с целью получения свечения тетрацена, проведены эксперименты по ТЛ смесей нафталина и антрацена с тетраценом (для которого не удалось зарегистрировать ТЛ). Например, на рис. 3.22 приведен спектр ТЛ смеси антрацен/тетрацен в соотношении 400 к 1. Как можно заметить, в спектре ТЛ регистрируются полоса, соответствующая флуоресценции тетрацена. При этом свечение антрацена сильно подавляется, что доказывает безызлучательную передачу энергии на границе раздела кристаллов ПАУ.

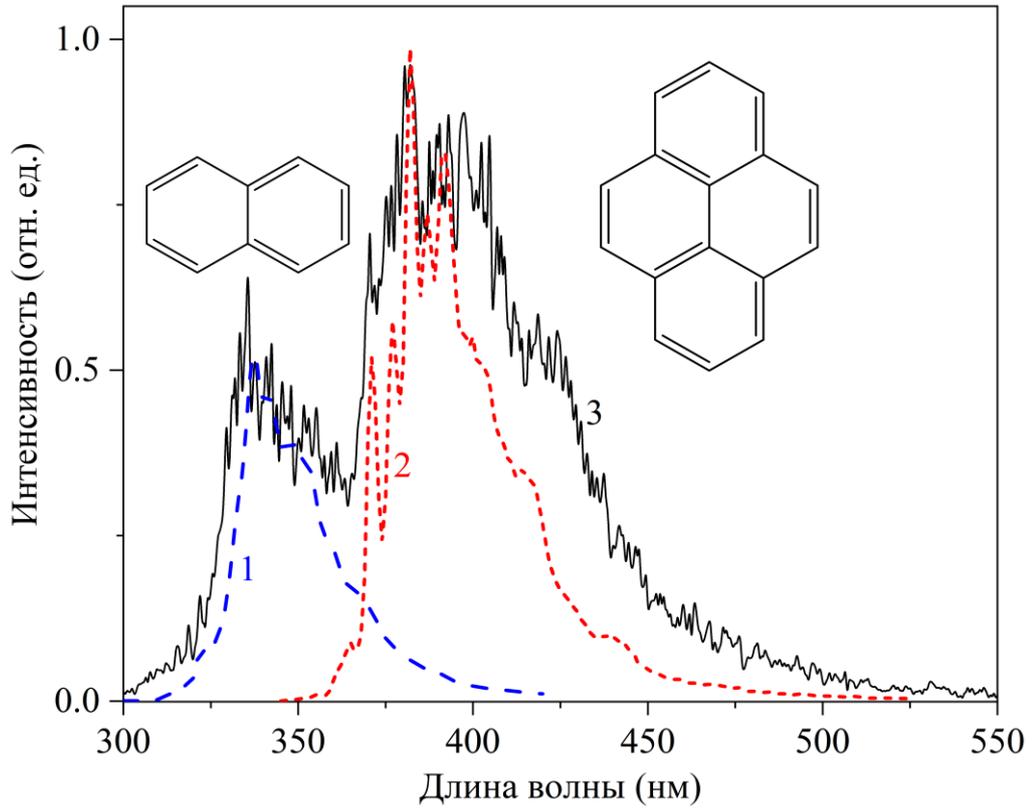


Рисунок 3.21 – Спектры ФЛ порошка нафталина (1), раствора пирена в гексане (2) с концентрацией $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л и ТЛ (3) смеси нафталин/пирен (200:1). $\lambda_{\text{возб}}$ 310 нм (1), 350 нм (2) $\Delta\lambda = 0.5$ нм для ФЛ и 5 нм для ТЛ

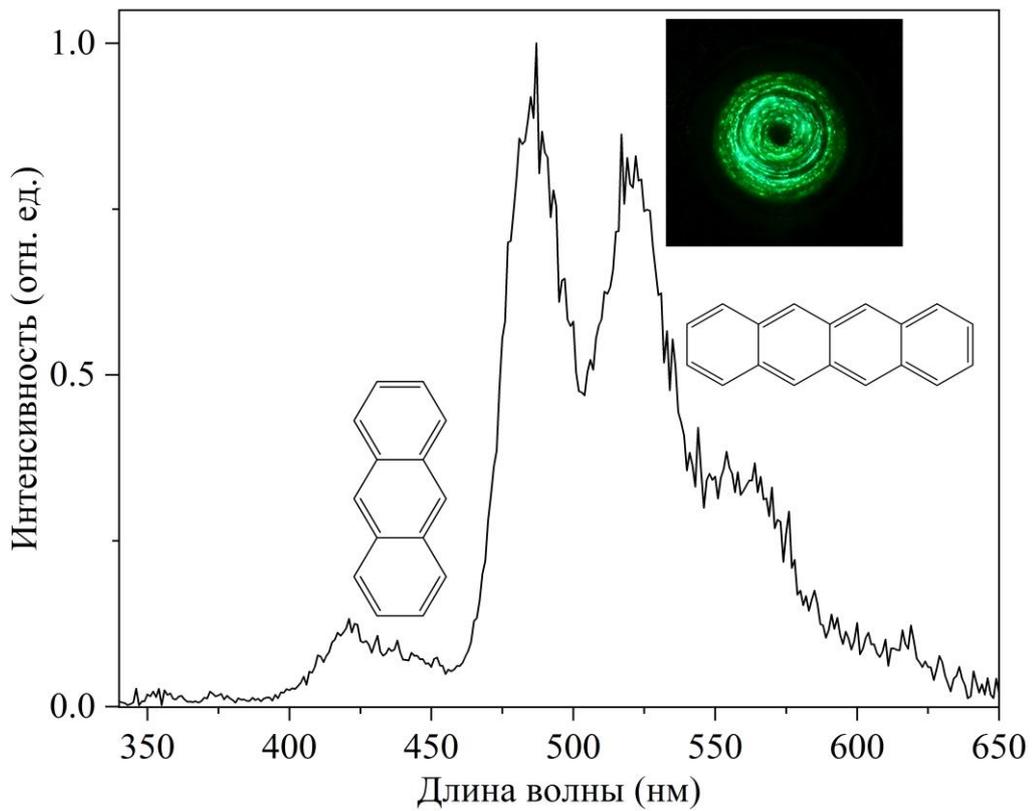


Рисунок 3.22 – Спектр ТЛ смеси антрацен/тетрацен (400:1). $\Delta\lambda = 5$ нм

Таким образом, обнаружена ТЛ незамещенных ПАУ при механическом растирании микрокристаллов. Спектры ТЛ большинства ПАУ совпадают с их спектрами флуоресценции (переходы между синглетными уровнями). Обнаружено мономерная люминесценция пирена во время механического растирания микрокристаллов нафталина с незначительным содержанием пирена в кристаллической смеси, что является доказательством безызлучательного переноса энергии возбуждения от молекулы нафталина на молекулу добавки. Перенос энергии на границе раздела, показан на примере смеси микрокристаллов антрацена и тетрацена. В спектре триболюминесценции данной смеси ПАУ регистрируются интенсивная полоса, соответствующие флуоресценции тетрацена, а полоса антрацена подавлена. Основным механизмом возникновения ТЛ ПАУ является электролюминесценция, возникающая в результате рекомбинации носителей заряда в электрическом поле наэлектризованного при растирании кристаллического слоя.

3.2.2 Фото- и триболюминесценция η^5 – комплексов металлов (Ti, Zr, Hf)

В последнее десятилетие возрос интерес к исследованию комплексов переходных металлов, как перспективных люминесцентных материалов для использования их в оптических устройствах [501-503]. Среди них привлекательны комплексы подгруппы титана ввиду их распространённости среди переходных металлов. Использование подобных соединений позволит удешевить производство люминесцентных устройств. В настоящее время исследованы фотолюминесцентные свойства металлоценовых и постметаллоценовых комплексов Ti, Zr and Hf [504-510].

Кроме того, металлоцены 4 группы имеют широкое применение в химии алюминий- и магнийорганических соединений [511-519], а также при получении полиолефинов [520-522]. Как правило, небольшая концентрация металлокомплексов в каталитической системе, а также низкое содержание каталитически активных центров, ограничивает применение обычных физико-

химических методов для исследования механизмов реакций синтеза этих соединений [523]. Поэтому для установления взаимосвязи структуры металлоценов с их каталитическими свойствами предлагалось изучить люминесцентные параметры комплексов, участвующих в каталитическом процессе [504, 506, 524, 525].

Помимо фото- и электролюминесцентных свойств, в литературе сообщалось также о триболоминесценции карборановых комплексов Hf [505, 507]. Показано, что спектр триболоминесценции на воздухе совпадает со спектром ФЛ кристаллов исследованных металлоценов. В спектрах ТЛ отсутствует газовая компонента свечения характерная для многих триболоминесцентных кристаллов на воздухе [242, 243]. Дальнейшее сравнительное изучение люминесцентных свойств комплексов металлов, регистрируемых при разных способах возбуждения свечения, позволит детально разобраться в закономерностях образования и дезактивации их электронно-возбужденных состояний. Как следует из вышесказанного, это имеет важное значение для изучения механизмов металлокомплексного катализа, а также даст возможность оценить перспективы использования металлоценов в оптических устройствах.

В данном разделе описаны результаты исследования спектрально-люминесцентных параметров (спектров возбуждения, фотолуминесценции, времени жизни возбужденных состояний при фотовозбуждении, а также спектров триболоминесценции) комплексов металлов (Ti, Zr, Hf), устойчивых на воздухе в твердотельном состоянии при комнатной температуре.

Соединения (**3-12**) были отобраны для дальнейших спектрально-люминесцентных исследований после предварительного тестирования из серии **26** η^5 - комплексов металлов (схема 3.1), с яркой ФЛ, как соединения с наиболее интенсивной триболоминесценцией, для которых надежно регистрировался спектр свечения [523, 526]. Для соединений **1**, **2**, **13-26**, ввиду слабой интенсивности триболоминесценции спектры не были записаны.

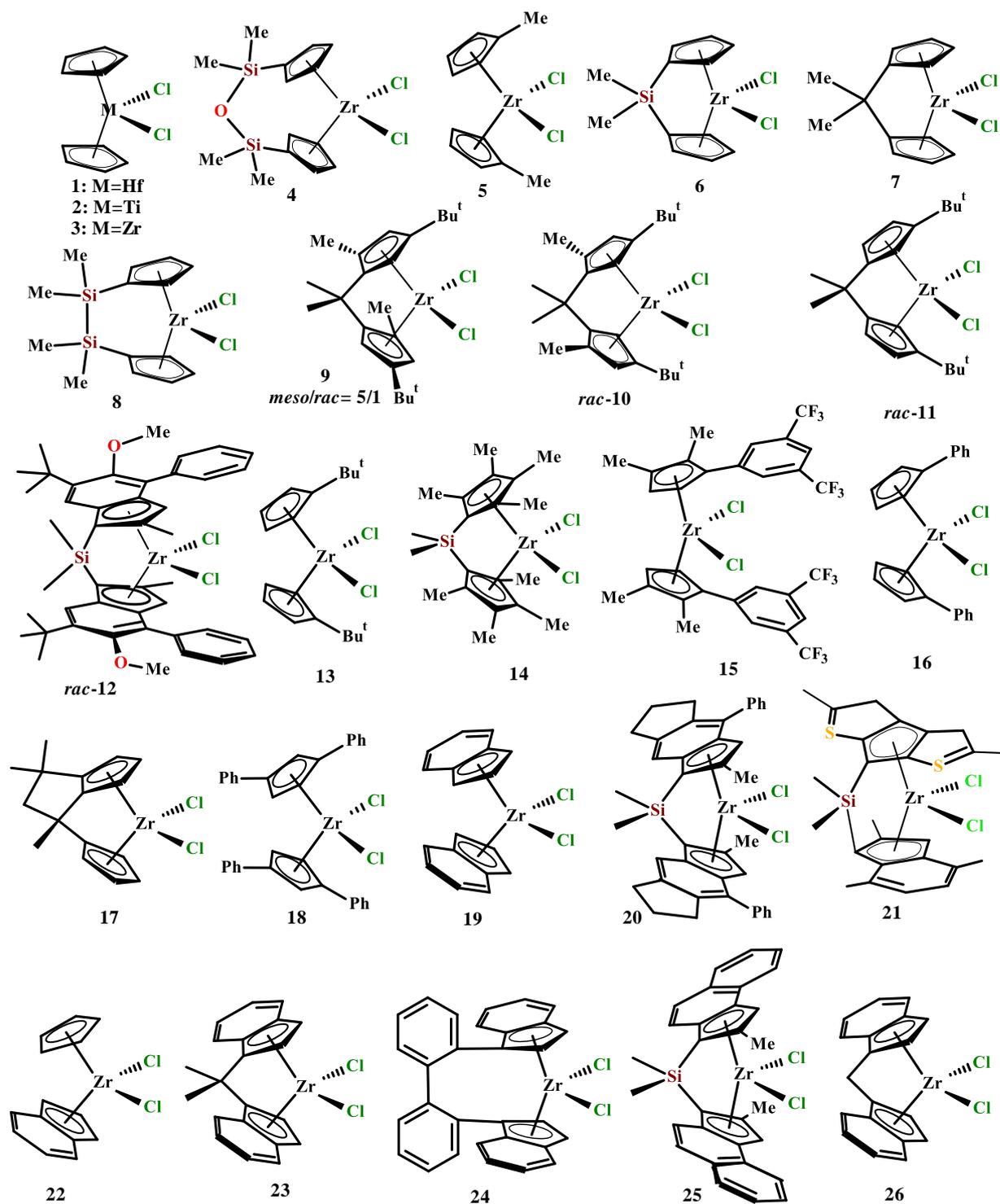


Схема 3.1 – η^5 - комплексы металлов 4 Б группы

На рисунке 3.23. представлены спектры ФЛ и ТЛ комплекса Cp_2ZrCl_2 . При комнатной температуре (297 К) спектр ФЛ регистрируется в виде широкой полосы с максимумом ~ 436 нм. При охлаждении комплекса до температуры жидкого азота (77 К) максимум ФЛ смещается в длинноволновую область спектра (452 нм), растет и время жизни возбужденного состояния (Рисунок 3.23б), что

соответствует литературным данным [504]. Следует отметить, такая же тенденция наблюдается и для ТЛ. Спектр триболюминесценции при охлаждении кристаллов Cr_2ZrCl_2 до 77 К также смещается в красную область (Рисунок 3.23а) [526].

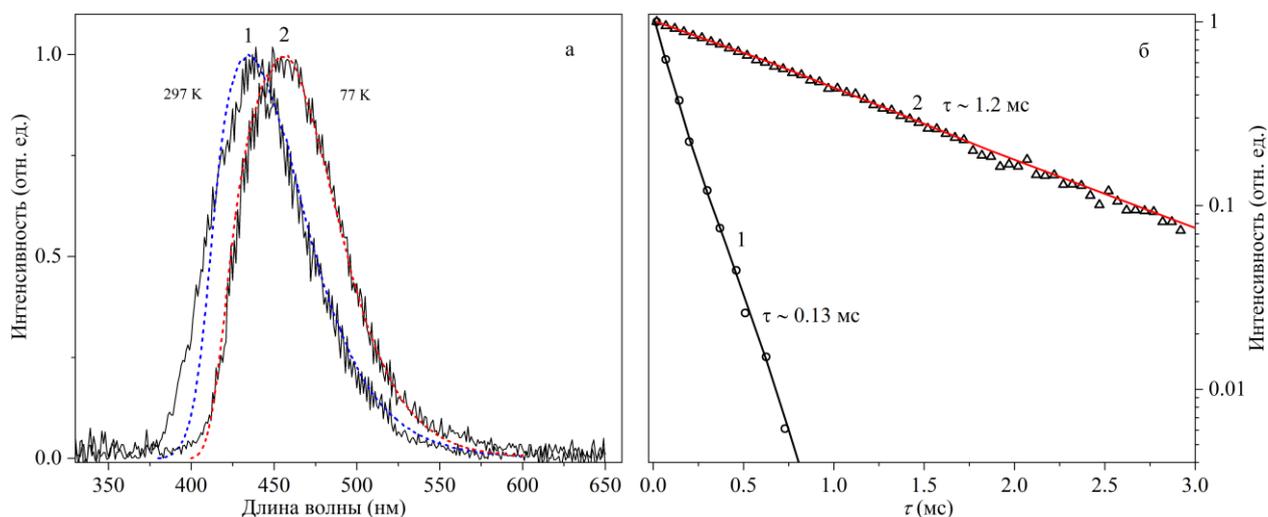


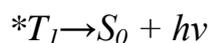
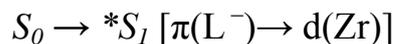
Рисунок 3.23 – а) Спектры ФЛ (точечная линия) и ТЛ (сплошная линия) Cr_2ZrCl_2 при 297 (1) и 77 К (2). б) Время жизни возбужденного состояния Cr_2ZrCl_2 при 297 (1) и 77 К (2). $\lambda_{\text{возб}}$ 340 нм, $\Delta\lambda=1$ нм для ФЛ и 5 нм для ТЛ

Ранее неоднократно было показано, что возбужденные состояния бисциклопентаденильных комплексов металлов подгруппы титана [504-510] образуются в результате переноса заряда с лиганда на металл (ПЗЛМ). Для этих комплексов характерна зависимость величины энергетической щели между их НОМО-LUMO орбиталями от состава и структуры координационного окружения металла. Как можно заметить из рисунка 3.23, 3.24 и таблицы 3.4. такая тенденция наблюдается для исследованных нами комплексов. В спектрах ФЛ наблюдается батохромный сдвиг максимума полосы излучения в длинноволновую часть спектра по мере усложнения структуры комплексов по сравнению, например, с Cr_2ZrCl_2 . Положение максимума полосы излучения в спектрах ФЛ меняется по мере появления заместителей в лиганде, в том числе мостиковой группы, связывающей π -лиганды (анса-комплексы), а также при переходе к замещенному бисинденильному комплексу **12** (Рисунок 3.24). Фотолюминесценция рассмотренных цирконоценов регистрируется в видимой области спектра (430-570 нм). Времена жизни возбужденных состояний составляют 20-160 мкс (табл.

3.4), при температуре 77 К достигают более миллисекунды (Рисунок 3.23б), что указывает на запрещённый излучательный переход (фосфоресценция) [504, 506].

У всех рассмотренных η^5 - комплексов Zr при комнатной температуре в спектре ТЛ отсутствует азотная компонента в УФ области (Рисунок 3.24), регистрируемая, например, при ТЛ некоторых кристаллов в атмосфере воздуха [242, 243]. По-видимому, одной из причин отсутствия в спектре ТЛ линий молекул N_2^* , является интенсивное поглощение света комплексами цирконоценов в УФ области спектра [504, 523, 526], где расположены данные линии. Другая причина отсутствия излучения N_2^* , возможно, связана с переносом энергии возбуждения от N_2 на комплексы Zr. Подобное подавление свечения N_2 за счет передачи энергии с последующей безызлучательной дезактивацией возбуждения на межфазной границе раздела твердое тело-газ экспериментально было показано в случае тушения свечения молекулярного азота нитритом натрия и фуллеренами C_{60}/C_{70} (см. раздел 3.1.4) во время ТЛ солей лантанидов. Формы спектров и максимумы твердотельной ТЛ исследованных цирконоценов, то есть свечения самих кристаллов, в основном совпадают со спектрами ФЛ этих комплексов (Рисунок 3.23, 3.24). Совпадение спектра ТЛ со спектром ФЛ свидетельствует об идентичности возбужденных состояний при ТЛ и ФЛ. Это указывает на то, что люминесценция происходит в результате излучательной дезактивации одних и тех же возбужденных состояний, а именно, возникающих при переносе электрона с π -системы лиганда в триплетном состоянии на d -оболочку атома Zr [504, 506].

Механовоздействие на [Zr η^5 -комплекс]



Для удобства сравнения люминесцентные характеристики цирконоценов **1-26** при фото- и механовозбуждении сведены в таблице 3.4. Интенсивности свечения ФЛ и ТЛ всех исследованных комплексов нормированы относительно интенсивности свечения Cr_2ZrCl_2 [526].

Таблица 3.4 – Спектрально-люминесцентные характеристики металлоценов
при T=297 К

Комплекс	ФЛ		τ , мкс	ТЛ	
	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$I_{\text{макс}}$, отн. ед.		$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$I_{\text{крист}}$, отн. ед.
1	434	0.4	75	–	–
2	680	$8 \cdot 10^{-4}$	0.22	–	–
3	436	1	130	437	1
4	441	1.9	89	440	4.1
5	462	1.1	62	460	1.3
6	468	1.1	56	470	3
7	497	1	127	496	3.8
8	502	0.9	66	499	2
9	533	0.9	62	531	0.15
10	542	1.8	69	539	2
11	549	1.3	103	550	2.8
12	569	1.8	157	573	3.5
13	457	0.5	23	–	–
14	476	1.3	84	–	–
15	480	0.1	65	–	–
16	503	0.3	36	–	–
17	549	0.3	58	–	–
18	520	0.05	83	–	–
19	548	$1.2 \cdot 10^{-2}$	81	–	–
20	567	0.07	28	–	–
21	575	0.4	56	–	–
22	575	0.02	133	–	–
23	612	0.01	152	–	–
24	617	0.2	25	–	–
25	635	0.1	91	–	–
26	635	0.07	85	–	–

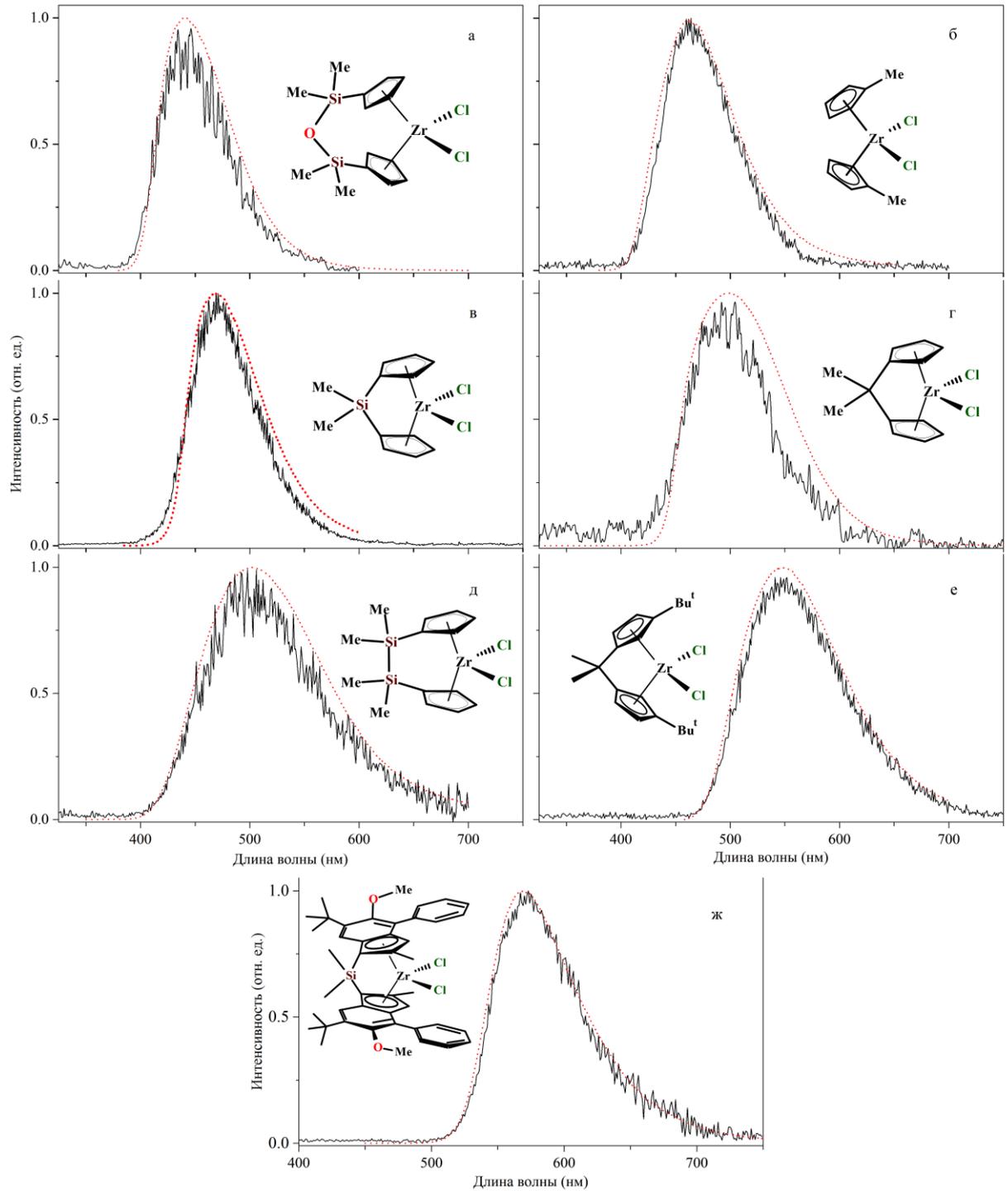


Рисунок 3.24 – Спектры ТЛ (сплошная линия) и ФЛ (точечная линия) комплексов **4** (а), **5** (б), **6** (в), **7** (г), **8** (д), **11** (е) и **12** (ж). $\lambda_{\text{возб}}$ 350 нм (а-г) и 375 нм (д-ж),

$\Delta\lambda = 0.5$ нм для ФЛ и 5 нм для ТЛ

Длинноволновый сдвиг максимума полосы свечения по мере усложнения структуры комплексов цирконоценов, также как и при ФЛ [527, 528], характерен и для ТЛ (Рисунок 3.23, 3.24). Интенсивность ТЛ заметно увеличивается относительно Cp_2ZrCl_2 до 3-4 раз, например для комплексов **4**, **6**, **7**, **11**, **12**. Также,

нами установлено, что заметное смещение максимума происходит при изменении способа координации замещенных циклопентадиенильных лигандов с атомом переходного металла. Например, спектр ФЛ и ТЛ рац-комплекса (**10**) в отличие от мезо-комплекса (**9**) смещается на 7 нм в длинноволновую область (Рисунок 3.25а). При этом интенсивность люминесценции у рац-формы выше, чем у мезо-формы, что особенно заметно для ТЛ, где интенсивность увеличивается более чем в 10 раз (Рисунок 3.25б) [526].

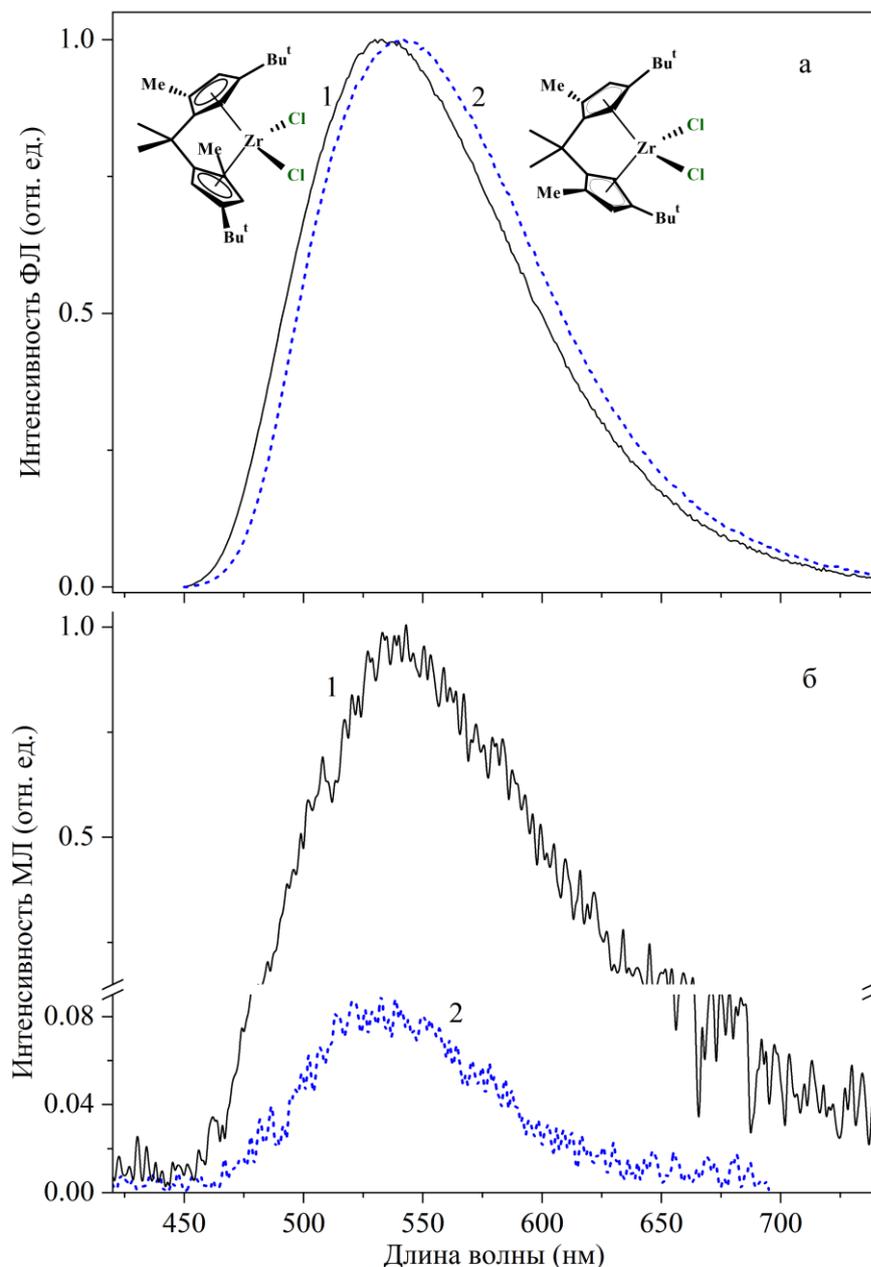


Рисунок 3.25 – Спектры ФЛ (а) и ТЛ (б) комплексов **9** (сплошная линия) и **10** (точечная линия). $\lambda_{\text{возб}}$ 360 нм, $\Delta\lambda = 0.5$ нм для ФЛ и 8 нм для ТЛ

Наблюдаемая разница интенсивности ТЛ комплексов, особенно у рац- и мезо-форм может быть также обусловлена способом упаковки молекул в кристалле. Известно [4, 88, 243], что ТЛ возникает в результате электрических разрядов, образующихся между разноименно заряженными поверхностями кристаллов во время механовоздействия. Для разделения зарядов кристаллы должны обладать пьезоэлектрическим эффектом. Одним из условий этого является отсутствие центра симметрии в кристаллах [4, 88]. Синтезированный мезо-комплекс **9**, по-видимому, является центросимметричным кристаллом в отличие от рац-формы **10**. Подобные типы кристаллов были описаны, например, в работе [529]. С учетом этого, можно предположить, что в случае рац-комплекса во время механовоздействия происходит эффективная электризация кристаллического слоя с последующей рекомбинацией зарядов в электрическом поле цирконоцена и возбуждением ТЛ. В случае мезо- формы электризация происходит не столь эффективно. ТЛ центросимметричных кристаллов, как было показано в [100, 484], возникает в результате образования локальной антисимметрии в твердом теле вдоль плоскостей упаковки в кристаллах и соответственно разделения разноименных зарядов на таких участках во время деформации. При этом интенсивность ТЛ подобных кристаллов слабая, что также наблюдается в спектрах ТЛ мезо-комплекса цирконоцена.

Таким образом, во время механического воздействия на кристаллы η^5 -комплексов Zr обнаружена интенсивная триболюминесценция. В спектрах ТЛ этих комплексов, в атмосфере воздуха, не регистрируются линии молекулярного азота в УФ области, твердотельные компоненты спектров, то есть свечение самих комплексов, совпадает со спектрами фотолюминесценции. Это свидетельствует об идентичности возбужденных состояний при фото- и триболюминесценции (возникающих в результате переноса заряда с лиганда на металл) независимо от разного способа возбуждения. Усложнение структуры цирконоценов приводит к батохромному сдвигу максимума полосы свечения. Обнаружено заметное увеличение интенсивности триболюминесценции у рац-комплекса $\text{Me}_2\text{C}(2\text{-Me-4-Bu}^t\text{-C}_5\text{H}_2)_2\text{ZrCl}_2$ по сравнению с мезо- комплексом. Наблюдаемая разница

интенсивности триболоминесценции 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 высокая интенсивность фото- и триболоминесценции. 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 этих комплексов в качестве люминесцентных зондов или сенсоров при изучении механизмов гетерогенного катализа.

3.2.3 Триболоминесценция комплекса $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Органические комплексы переходных металлов платиновой группы помимо высокой активности в каталитических реакциях [530-532], обладают уникальными люминесцентными свойствами [476, 479]. Например, бипиридиновые комплексы химически стабильны, показывают интенсивное свечение и могут быть использованы в качестве основной компоненты в органических люминесцентных диодах [533-536]. В [537] авторы зарегистрировали триболоминесценцию комплекса Pt(II), также следует отметить, что в литературе широко описаны фото-, электро- и хемилюминесцентные свойства хлорида трис(2,2'-бипиридил)рутения(II),

обусловленные переносом заряда с металла на лиганд (ПЗМЛ) [535, 538-541]. Недавно обнаружена сонохемилюминесценция данного комплекса рутения(II) при одно- и многопузырьковом сонолизе водных растворов [542, 543]. Расширение спектрально-люминесцентных исследований подобных металлокомплексов при различных способах возбуждения свечения позволит детализировать наши знания об основных механизмах образования и дезактивации их электронно-возбужденных состояний.

Например, для выявления люминесцентных свойств кристаллических металлокомплексов при механическом воздействии на них, перспективным способом является триболюминесценция при растирании кристаллов. Спектр ТЛ кристаллов на воздухе может содержать, газофазную люминесценцию (линии N_2) и свечение самого кристалла [72, 88, 242, 243, 404]. При изменении состава газовой атмосферы, окружающей кристаллы, в спектре ТЛ наряду с линиями азота наблюдаются линии газов и светоизлучающих продуктов разложения этих газов, совпадающие в большинстве случаев со спектрами свечения в электрических разрядах (см. раздел 3.3).

В данном разделе сообщается об исследовании ТЛ комплекса рутения(II) [544] с проведением мониторинга наличия спектральных компонент, выявленных ранее при ТЛ других твердотельных веществ. Во время механического воздействия (растирания) на кристаллы $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ в атмосфере воздуха в УФ области спектра ТЛ регистрируются интенсивные линии молекулярного азота (Рисунок 3.26а), соответствующие переходам ($C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$). Линии $*N_2$ в спектрах ТЛ возникают за счет разрядов, возникающих в трещинах или между разноименно заряженными поверхностями микрокристаллов во время их деструкции.

Поэтому появление линий N_2 в спектре ТЛ комплекса рутения(II) свидетельствует о наличии разрядов и в данном случае. В тоже время, несмотря на низкий квантовый выход фотолюминесценции $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ (~ 0.04 в водном растворе при 298 К [538, 539]), во время ТЛ в красной области спектра регистрируется полоса с

максимумом при 619 нм [544]. Спектр данной полосы идентичен спектру ФЛ растертого порошка комплекса рутения (Рисунок 3.26а).

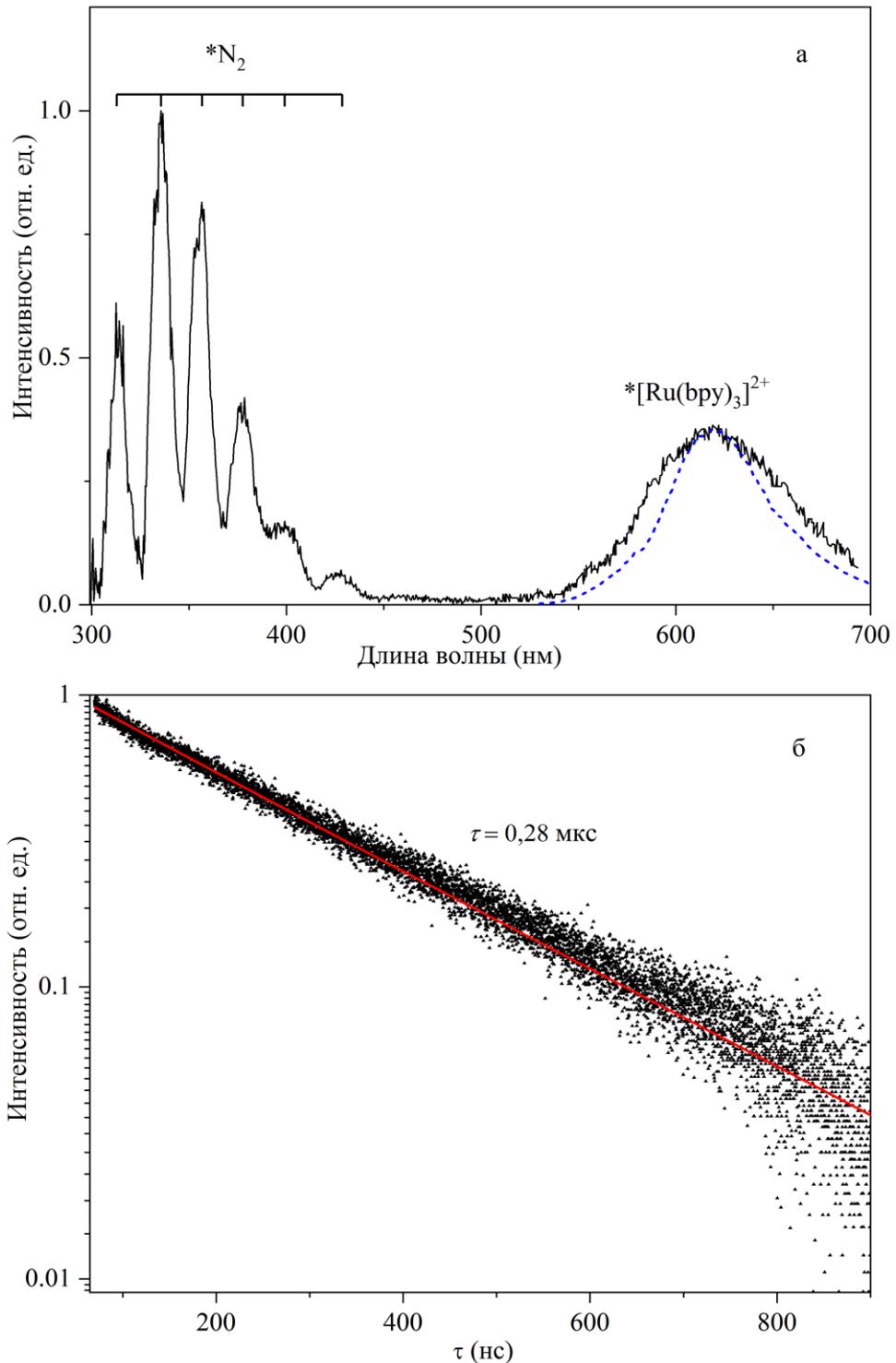


Рисунок 3.26 – а) Спектры ТЛ (сплошная линия) и ФЛ (точечная линия) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ в атмосфере воздуха. $\lambda_{\text{возб}}$ 450 нм, $\Delta\lambda = 8$ нм для ТЛ и 2 нм для ФЛ.

б) Кривая затухания (620 нм) при импульсном возбуждении светодиодом

$$\lambda_{\text{возб}} = 453 \text{ нм}$$

Время жизни возбужденного состояния иона $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ при ФЛ кристаллогидратов составляет 0.28 μs (Рисунок 3.26б). Совпадение спектров ТЛ со спектром ФЛ свидетельствует об идентичности их эмиттеров, несмотря на разные механизмы возникновения. Этим эмиттером является электронно-возбужденный ион $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Его появление обусловлено переходом электрона с π -орбитали триплетного лиганда на d -оболочку металла [538]. В соответствии с возможными механизмами возникновения ТЛ, возбуждение $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ может происходить по нескольким каналам [88]. Например, при наличии в спектре ТЛ свечения N_2 в УФ области, возбуждение рутения(II) возможно за счет поглощения этого свечения с последующим переизлучением (фотолюминесцентный механизм). Наряду с этим, в результате электризации кристаллов во время механодеструкции, люминесценция комплекса рутения(II) возможна вследствие прямого возбуждения при бомбардировке разрядными электронами или при электронно-дырочной рекомбинации зарядов, разделенных действием электрического поля в кристаллах (электролюминесценция) [88, 243, 246].

Одним из эффективных методов выявления механизма переизлучения является, как было показано в наших работах, исследование ТЛ в атмосфере активирующих или тушащих люминесценцию газов (более детально влияние газов на ТЛ описано в следующем разделе). В связи с этим исследована ТЛ комплекса рутения(II) при изменении окружающей кристаллы атмосферы. На рисунке 3.27 приведены спектры ТЛ в атмосфере неона и аргона. Как можно заметить, в спектре регистрируются интенсивные линии атомов Ne (550-800 нм) и Ar в ИК области (680-840 нм). Из-за относительно слабого свечения полоса $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ не выделяется на фоне линий атомов благородных газов. При этом линии N_2 в спектрах ТЛ не исчезают, а усиливаются, что является дополнительным подтверждением мнения о возбуждении молекул азота, адсорбированных на поверхности кристаллов, а не только в объеме атмосферы [72, 242, 243]. По-видимому, вырастает и интенсивность полосы рутения(II), маскируемой линиями благородных газов. Подобное влияние благородных газов

на интенсивность ТЛ было показано нами для неорганических солей лантанидов. Действие благородных газов на интенсивность ТЛ связано с изменением электрофизических свойств окружающей кристаллы атмосферы (усилением электризации и разрядных явлений в процессе механодеструкции).

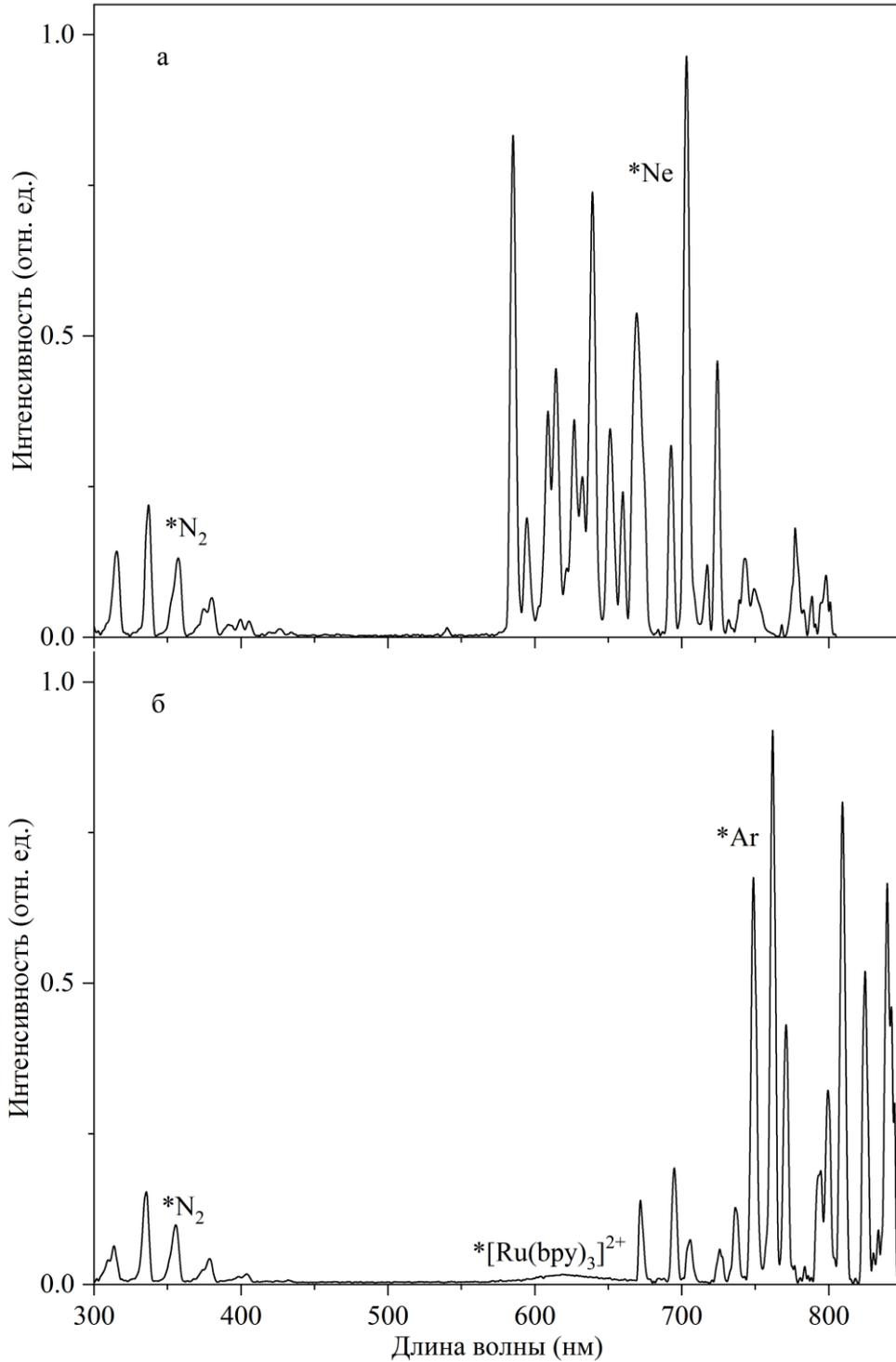


Рисунок 3.27 – Спектры ТЛ $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ в атмосфере (а) Ne, и (б) Ar. $\Delta\lambda = 3$ нм

В тоже время, напротив, некоторые многоатомные газы или твердотельные добавки тушат ТЛ. Например, молекулярный кислород подавляет свечение N_2 при ТЛ соединений тербия(III), тогда как на люминесценцию самого иона Tb^{3+} практически не влияет (см раздел 3.3.3). Это является одним из подтверждений отсутствия фотолюминесцентного механизма возбуждения Tb^{3+} . Аналогично этому, во время механодеструкции комплекса рутения(II) в атмосфере O_2 в спектре ТЛ регистрируется только полоса иона $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, люминесценция N_2 полностью подавляется (Рисунок 3.28). При этом интенсивность свечения $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ практически не меняется [544]. Из этого следует, что возбуждение люминесценции комплекса рутения(II) происходит не за счет поглощения УФ свечения N_2 .

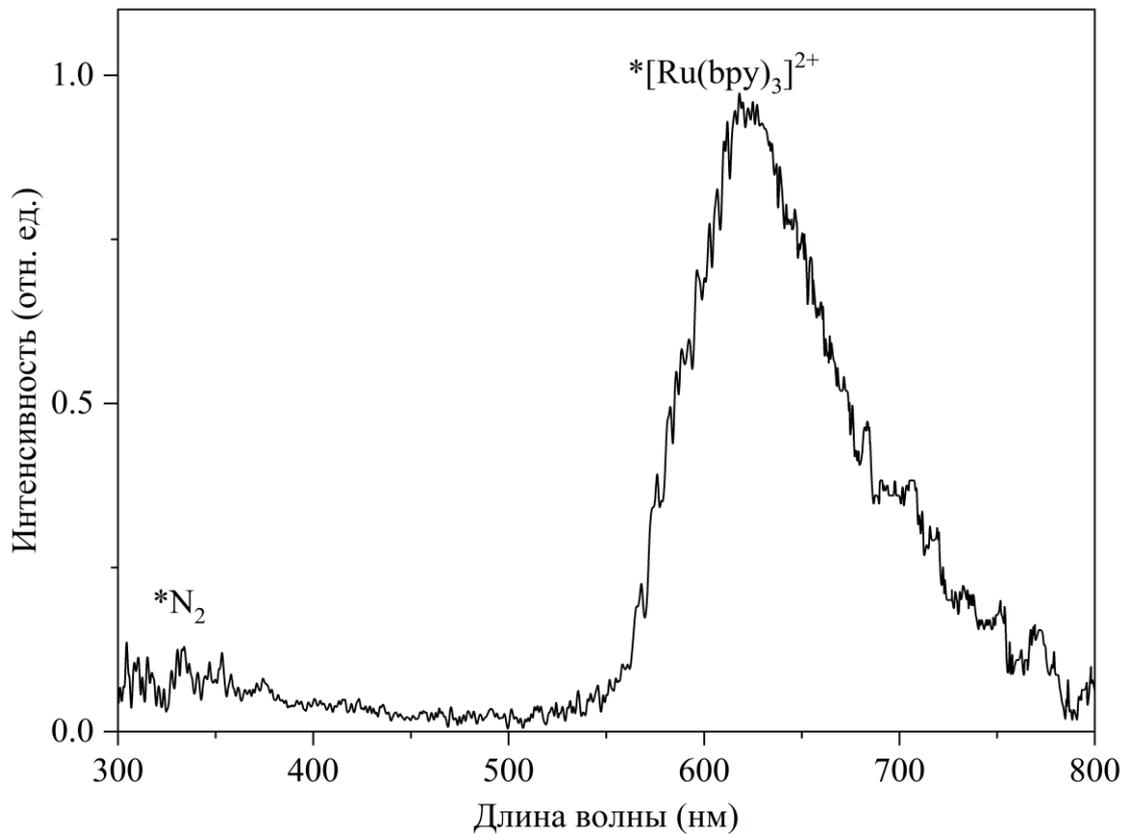


Рисунок 3.28 – Спектр ТЛ $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ в атмосфере O_2 $\Delta\lambda = 8$ нм

С учетом этого, ТЛ комплекса рутения(II) возникает либо в результате бомбардировки поверхности кристаллов заряженными частицами либо при электроно-дырочной рекомбинации носителей зарядов в кристаллическом слое. При этом, касаясь механизма разделения зарядов, необходимо отметить, что

кристаллы $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ являются несимметричными [12, 13]. Поэтому можно исключить механизм ТЛ, предложенный для centrosymmetric кристаллов [100, 102, 104, 484, 545]. Он связан с возникновением локальной антисимметрии в твердом теле вдоль плоскостей упаковки в кристаллах и соответственно разделением разноименных зарядов. К тому же интенсивность ТЛ $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ не меняется со временем механовоздействия, в отличие centrosymmetric кристаллов, у которых ТЛ снижается или вовсе прекращается при измельчении/разрушении кристаллов в ходе механовоздействия [100, 484, 545].

Таким образом, во время деструкции комплекса рутения(II) в его спектре триболоминесценции зарегистрированы линии молекулярного азота (300-430 нм) и свечение иона $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ с максимумом при 619 нм. Спектр твердотельной ТЛ (эмиттер $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) совпадает со спектром ФЛ кристаллов и соответствует переходу ПЗМЛ. При механодеструкции комплекса рутения(II) в атмосфере O_2 в спектре ТЛ наблюдается только полоса иона $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, линии N_2 не регистрируются, это является подтверждением отсутствия фотолуминесцентного механизма. Показано, что в атмосфере неона и аргона наблюдается заметное увеличение интенсивности ТЛ кристаллов $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$, кроме этого в спектре ТЛ зарегистрированы линии атомов Ne и Ar. Действие благородных газов на интенсивность ТЛ комплекса рутения(II) связано с изменением электрофизических свойств окружающей кристаллы атмосферы.

3.3 Триболоминесценция органических/неорганических соединений в атмосфере различных газов

Как было отмечено выше, триболоминесценция, имеет сложный спектральный состав. Наряду с люминесценцией самих кристаллов регистрируется испускание света газообразными эмиттерами (свечение N_2) [88, 242, 243]. Наличие газовой компоненты спектров ТЛ предопределяет также возможности диагностики состава окружающей кристаллы атмосферы, механохимических (инициируемых деструкцией) реакций в кристаллах и атмосфере. Если недавно можно было твердо утверждать лишь про наблюдение

при ТЛ линий атмосферного или адсорбированного кристаллами азота [88, 243], то в последнее время подтверждением указанных возможностей стали работы (в том числе исследования нашей группы) по регистрации в спектрах ТЛ напускаемых в атмосферу различных газов и продуктов их разложения [242, 246-248, 271, 272, 277]. Кроме того, нами установлено [404, 455, 469], что напуск различных газов или добавки других твердых веществ к подвергаемым деструкции кристаллам сопровождаются эффектами усиления или тушения триболоминесцентного свечения кристаллов и азота, которые также можно использовать для аналитических целей. В связи с этим, в данном разделе подробно описано исследование ТЛ органических/неорганических соединений во время напуска в рабочую ячейку различных одноатомных, многоатомных газов и их смесей, с идентификацией основных эмиттеров, возникающих в атмосфере этих газов, и анализом специфических для ТЛ особенностей их возникновения.

3.3.1 Триболоминесценция кристаллов органических, неорганических и металлоорганических веществ в атмосфере благородных газов

Свечение молекулярного азота при ТЛ в основном связано с возникновением электрических разрядов во время разрушения триболоминесцентных материалов [88, 242, 243]. 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 [88, 246, 247, 271]. Наличие газовой атмосферы сильно влияет на спектр и интенсивность ТЛ, что может позволить выявить отдельные особенности механизма возникновения свечения во время деструкции твердотельных материалов. В данном разделе приведены результаты исследования ТЛ органических, неорганических и металлоорганических материалов в атмосфере благородных газов с выявлением основных эмиттеров спектра ТЛ и закономерностей влияния на интенсивность свечения в присутствия 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 (Рисунок 3.29) [395, 404, 546].

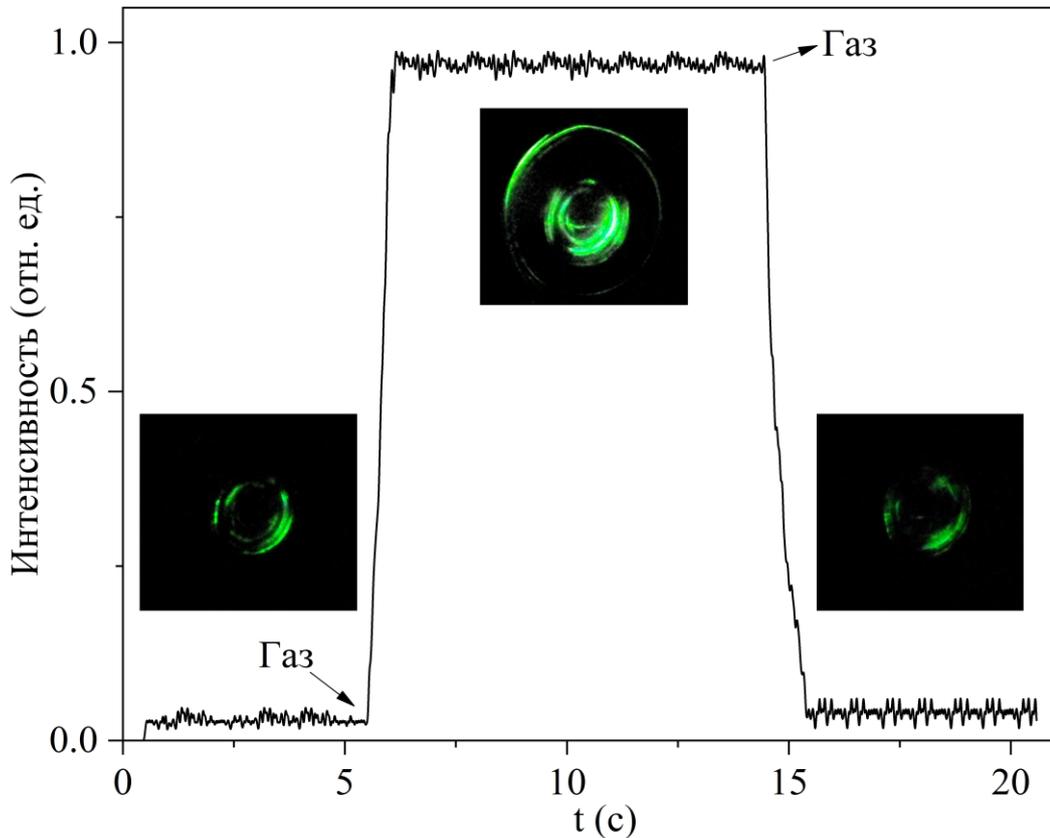


Рисунок 3.29 – Зависимость общей интенсивности ТЛ $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ во время напуска Ar

В тоже время, напуск этих газов не влияет на положение максимума твердотельной компоненты ТЛ (собственное свечение кристаллов). В отношении газовой компоненты спектра ТЛ: состав эмиттеров и интенсивность меняется от вида благородного газа.

Например, гелий является самым легким благородным газом. Несмотря на то, что потенциалы возбуждения и ионизации атома гелия достаточно высокие (19.8 и 24.6 эВ [152]), в спектре ТЛ удается зарегистрировать основные линии атома He [547, 548] (Рисунок 3.30а). Линии атома неона в спектре ТЛ сульфата церия, соответствующие электронному переходу $3p-3s$ [549], регистрируются в области 550 – 850 (Рисунок 3.30б).

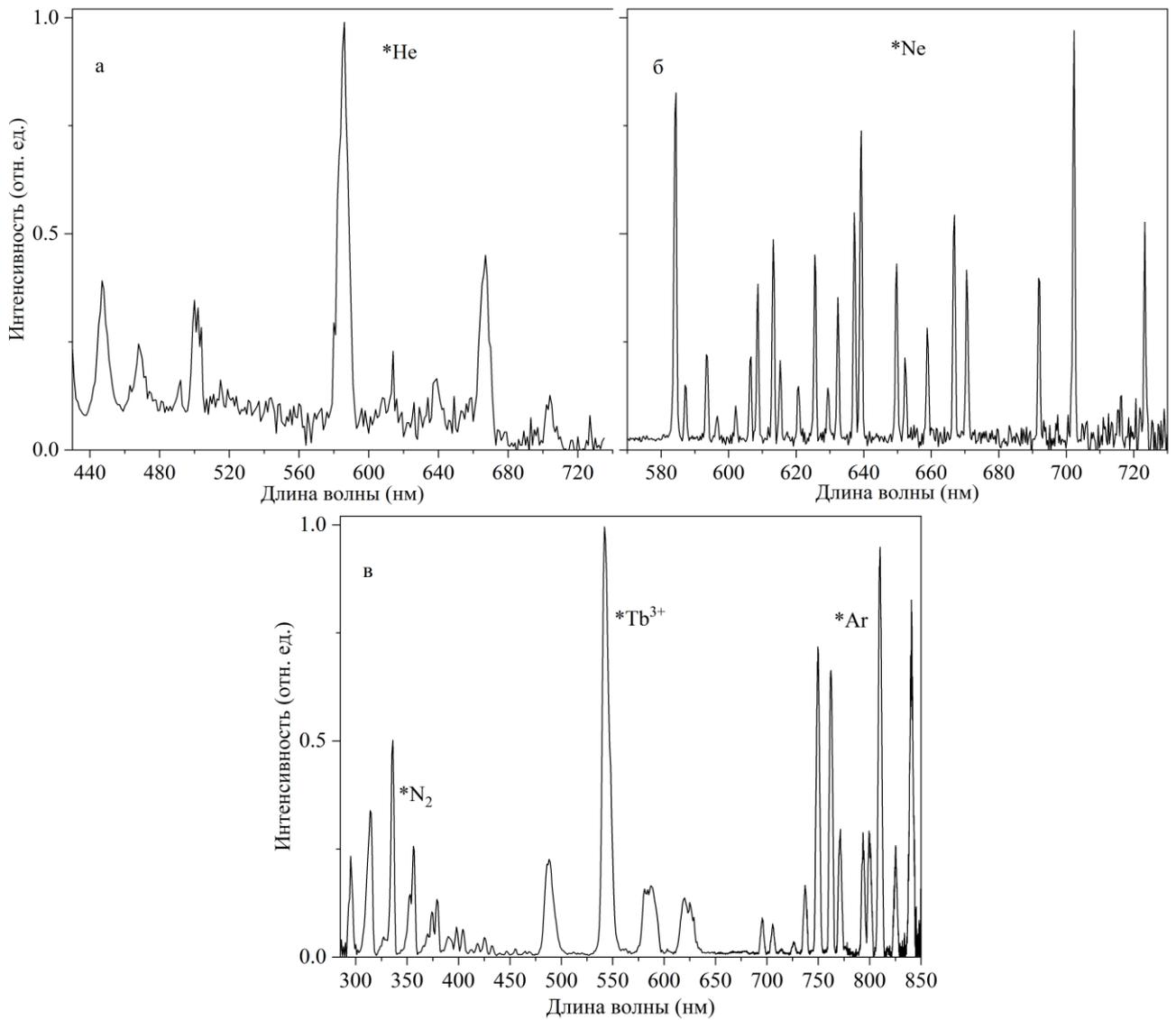


Рисунок 3.30 – Спектры ТЛ: а) $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в области 430-730 нм во время напуска He, б) $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в области 570-730 нм во время напуска Ne, в) $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ во время напуска Ar. $\Delta\lambda = 5$ нм (а), 1 нм (б и в)

Спектр ТЛ совпадает со спектром разрядов в атмосфере Ne [550]. Потенциалы его возбуждения и ионизации составляют 16.6 и 21.6 эВ [152]. Основные линии атома аргона во время ТЛ регистрируются в красной и ИК области (потенциалы возбуждения и ионизации 11.6 и 15.8 эВ [152]) в районе 670-850 нм, переходы 4p-4s [551] (Рисунок 3.30в). Отметим, что в атмосфере всех благородных газов, линии N₂ регистрируются совместно с линиями атомов этих газов. Это является дополнительным доказательством основного вклада в газовую компоненту

спектра ТЛ свечения молекул азота, адсорбированных на поверхности кристаллов.

Криптон и ксенон являются тяжелыми благородными газами, потенциалы их возбуждения и ионизации довольно низкие (9.9 и 14.1 эВ у Kr, 8.3 и 12.1 эВ у Xe [152]). Они при ТЛ хорошо возбуждаются [395, 552]. Атомарные линии Kr (Рисунок 3.31а), в спектрах ТЛ расположены в области 500-850 нм (переход 5p-5s) [553] и совпадают со спектром разрядов в атмосфере Kr. На рисунке 3.31б приведен спектр ТЛ сульфата церия в атмосфере ксенона.

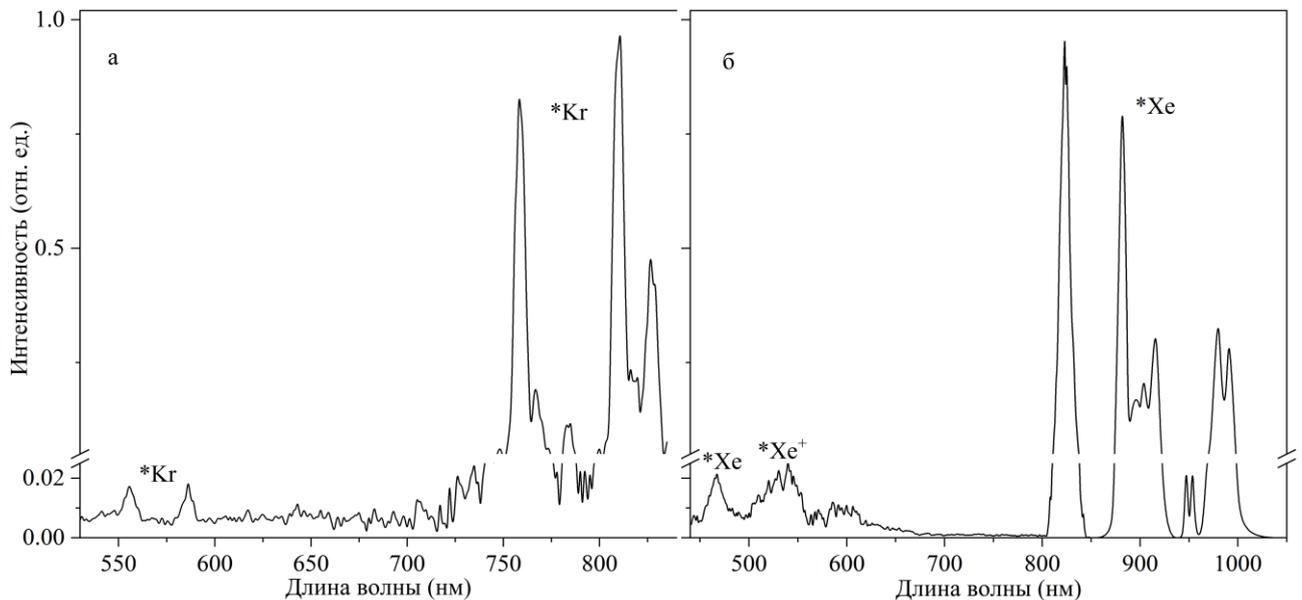


Рисунок 3.31 – Спектры ТЛ: а) $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в области 530-830 нм во время напуска Kr, б) $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в области 450-1050 нм во время напуска Xe.

$$\Delta\lambda = 5 \text{ нм}$$

Линии атома Xe (электронный переход 6p-6s [554]) регистрируются в основном в ИК-области (800 – 1050 нм), в видимой области спектра наблюдается слабая линия при 467 нм (соответствующая электронному переходу 7p-6s [554]). Также в атмосфере ксенона в спектре ТЛ в видимой области регистрируются линии возбужденного иона Xe^+ (Рисунок 3.31б) [395]. Ранее было отмечено, что во время механодеструкции твердотельных материалов, напряженность электрического поля между разноименно заряженными стенками трещин кристаллов достигает 10-100 МВ/см [555] Ионизация ксенона начинается при

напряженности электрического поля около 10 МВ/см. Следует отметить, что для других атомов благородных газов, при данных значениях напряжённости электрического поля ионизация практически не возникает [556]. Соответственно в нашем случае, во время механовоздействия на кристаллы органических, неорганических и металлоорганических веществ отсутствие линии ионов атомов этих газов свидетельствует о достижении напряженности электрического поля только порядка 10 МВ/см.

Отметим, что 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 полиароматических углеводородов [482, 490, 526]. При этом необходимость применения сложного и специального оборудования не требуется, вся процедура состоит в обычной регистрации газофазной люминесценции, во время механодеструкции кристаллов в атмосфере благородных газов. 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. Например, на рисунке 3.32а, б представлены спектры триболюминесценции комплексов **7** и **8**, зарегистрированные в атмосфере криптона и неона.

Газовая компонента ТЛ в спектре этих цирконоценов наблюдается в виде линий *Ne и *Kr в видимой и ближней ИК областях [526]. Регистрация в спектрах ТЛ линии атомов благородных газов, свидетельствует об образовании электрических разрядов. С другой стороны, свечение газов практически не наблюдаются при ТЛ мезокомплекса **9** в атмосфере аргона (Рисунок 3.32в). В данном случае механизм возникновения ТЛ связано в основном с миграцией и рекомбинацией носителей

заряда в электрическом поле кристалла, а не за счет образования электрических разрядов между разноименно заряженными поверхностями трещин в кристаллах в ходе механовоздействия [4, 88].

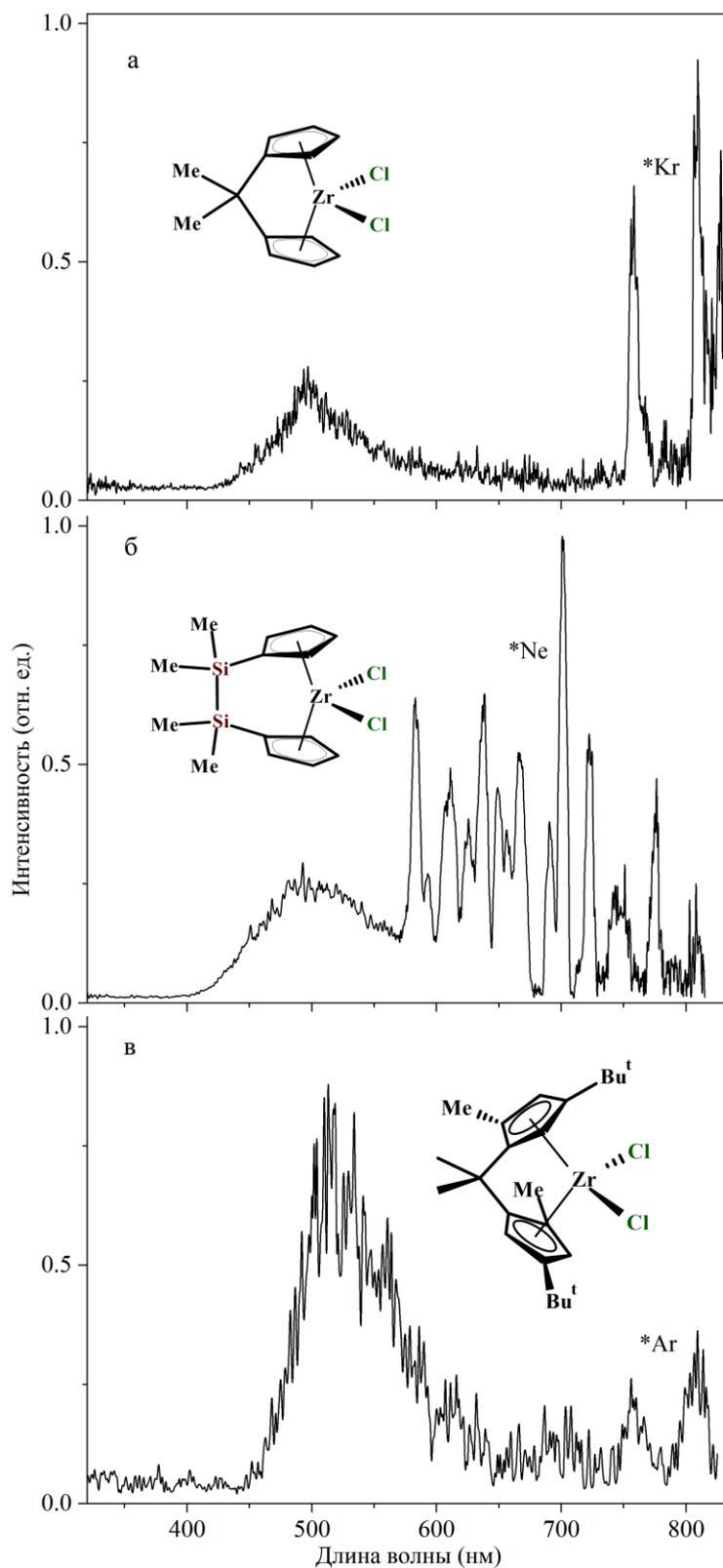


Рисунок 3.32 – Спектры ТЛ комплексов **7** (а), **8** (б), **9** (в) во время напуска Kr (а), Ne (б) и Ar (в). $\Delta\lambda = 5$ нм (а, б) и 8 нм (в)

Подобный механизм (электролюминесценция, возникающая в результате рекомбинации носителей заряда) возникновения ТЛ характерен и для некоторых centrosymmetric кристаллов ПАУ. Например, на рисунке 3.33а приведен спектр ТЛ п-терфенила во время напуска аргона, как можно заметить линии возбужденного атома Ar практически не регистрируются.

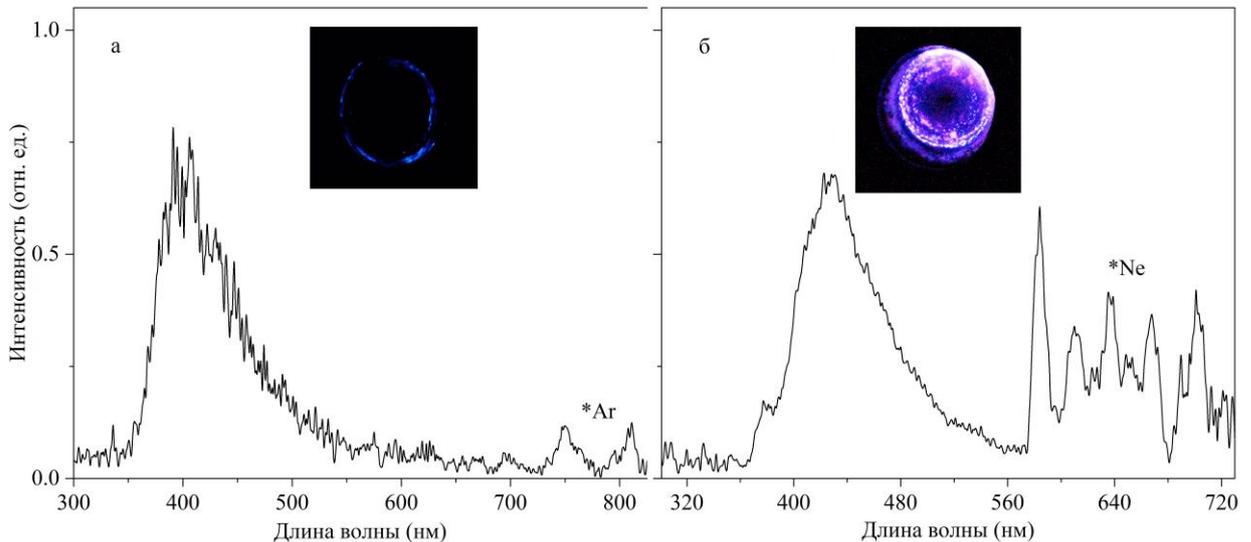


Рисунок 3.33 – Спектры ТЛ п-терфенила в атмосфере Ar (а) и трифенилена в атмосфере Ne (б). $\Delta\lambda = 7$ нм

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 3.33б). Таким образом, триболюминесценция трифенилена, наряду с рекомбинационным, электролюминесцентным механизмом, обусловлено возникновением разрядов при деструкции данного ПАУ [482].

3.3.2 Триболюминесценция кристаллогидратов неорганических солей лантанидов в атмосфере CO_2 , SO_2 , SF_6

В отличие от благородных газов, в атмосфере которых интенсивность ТЛ многих кристаллов растет, насыщение многоатомными газами в большинстве случаев приводит к тушению свечения твердотельной и, особенно, газовой компоненты спектра ТЛ [88, 246, 299]. Кроме того, в спектре также могут

наблюдаться линии люминесценции газообразных продуктов разложения этих газов. В данном разделе приведены результаты изучения ТЛ неорганических солей лантанидов в условиях напуска в рабочую ячейку некоторых многоатомных газов (CO_2 , SO_2 , SF_6) с целью выявления закономерностей возможных эффектов тушения ТЛ в атмосфере этих газов.

Напуск углекислого газа приводит к тушению только линий молекулярного азота, интенсивность люминесценции иона лантанида практически не изменяется (Рисунок 3.34).

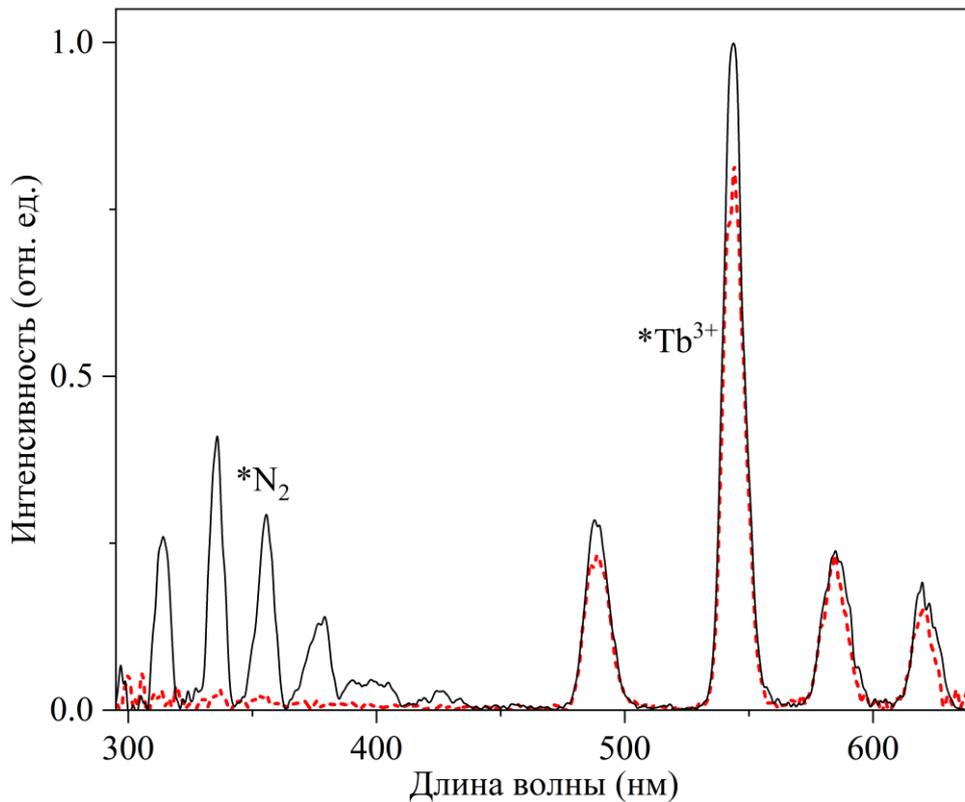


Рисунок 3.34 – Спектры ТЛ кристаллов сульфата тербия в атмосфере воздуха (сплошная линия) и CO_2 (точечная линия). $\Delta\lambda = 5$ нм

Обнаружено, что серосодержащие многоатомные газы (SF_6 и SO_2) эффективно тушат как газовую, так и твердотельную компоненту ТЛ солей лантанидов [396, 557]. В ходе продувки рабочей ячейки этими газами наблюдается практически полное тушение ТЛ (Рисунок 3.35). На рисунке 3.35 приведены зависимости интенсивностей высвечивания N_2^* и $^*\text{Eu}^{3+}$ во время механовоздействия на кристаллы $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере SF_6 .

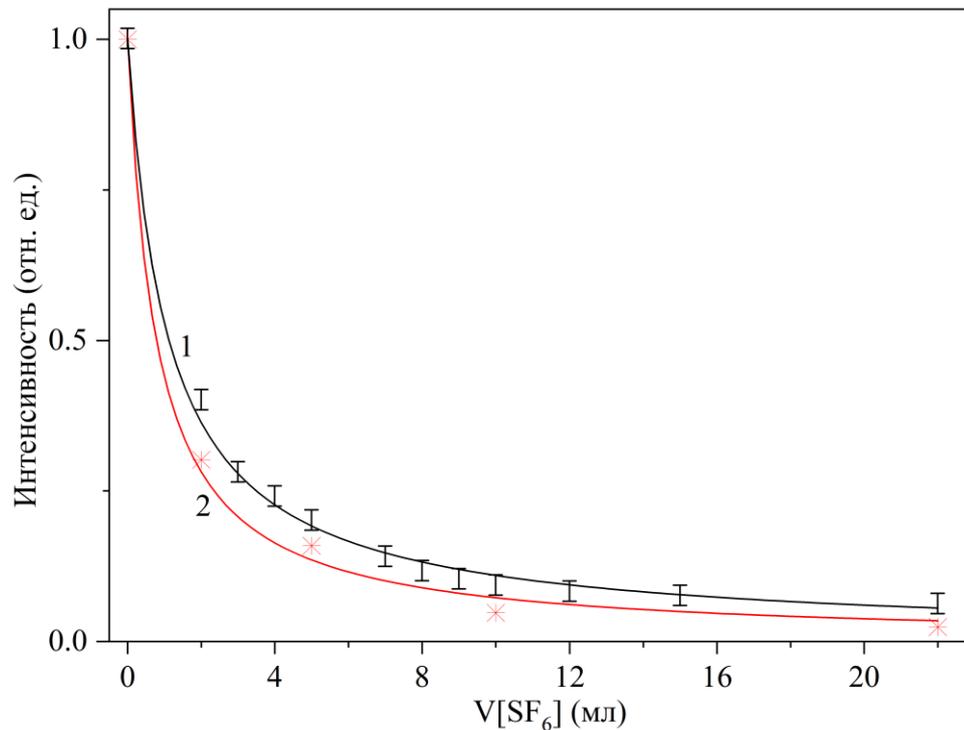


Рисунок 3.35 – Зависимости интенсивности излучения твердотельной *Eu³⁺ (1) и азотной *N₂ (2) компоненты спектра ТЛ сульфата европия во время напуска в рабочую ячейку (V = 20 ml) SF₆. Используются светофильтры УФС-2 (260 – 400 нм) – 1, и ЖС- 18 (от 500 нм) – 2

Тушение свечения гексафторидом серы газовой и твердотельной компонент ТЛ сульфата европия происходит симбатно. В то же время, из представленных зависимостей интенсивности ТЛ от концентрации тушителя в координатах Штерна-Фольмера (Рисунок 3.36) при ТЛ сульфата тербия и европия в атмосфере SO₂, можно заметить, что тушение твердотельной компоненты (по крайней мере для эмиттера Tb³⁺) несколько преобладает над тушением газовой (эмиттер N₂). По-видимому, такое соотношение наблюдаемых наклонов зависимостей Штерна-Фольмера связано, главным образом, с большим различием во временах жизни возбужденных люминесцентных состояний данных эмиттеров. Во всяком случае, формальные бимолекулярные константы скорости тушения ТЛ диоксидом серы, вычисленные по уравнению Штерна-Фольмера:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k \cdot \tau_0 \cdot [SO_2] \quad (3.8)$$

где τ_0 – время жизни (640 мкс для $^*Tb^{3+}$, 203 мкс для $^*Eu^{3+}$ (см. раздел 3.1.3) и 40 нс для *N_2 [259]), I_0 , I – соответственно начальная и текущая интенсивность ТЛ, указывают на гораздо более сильное тушение диоксидом серы азота $k(N_2) = 1.1 \cdot 10^{11}$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$, чем ионов лантанидов: $k(Tb^{3+}) = 1.3 \cdot 10^7$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$, $k(Eu^{3+}) = 0.51 \cdot 10^7$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$.

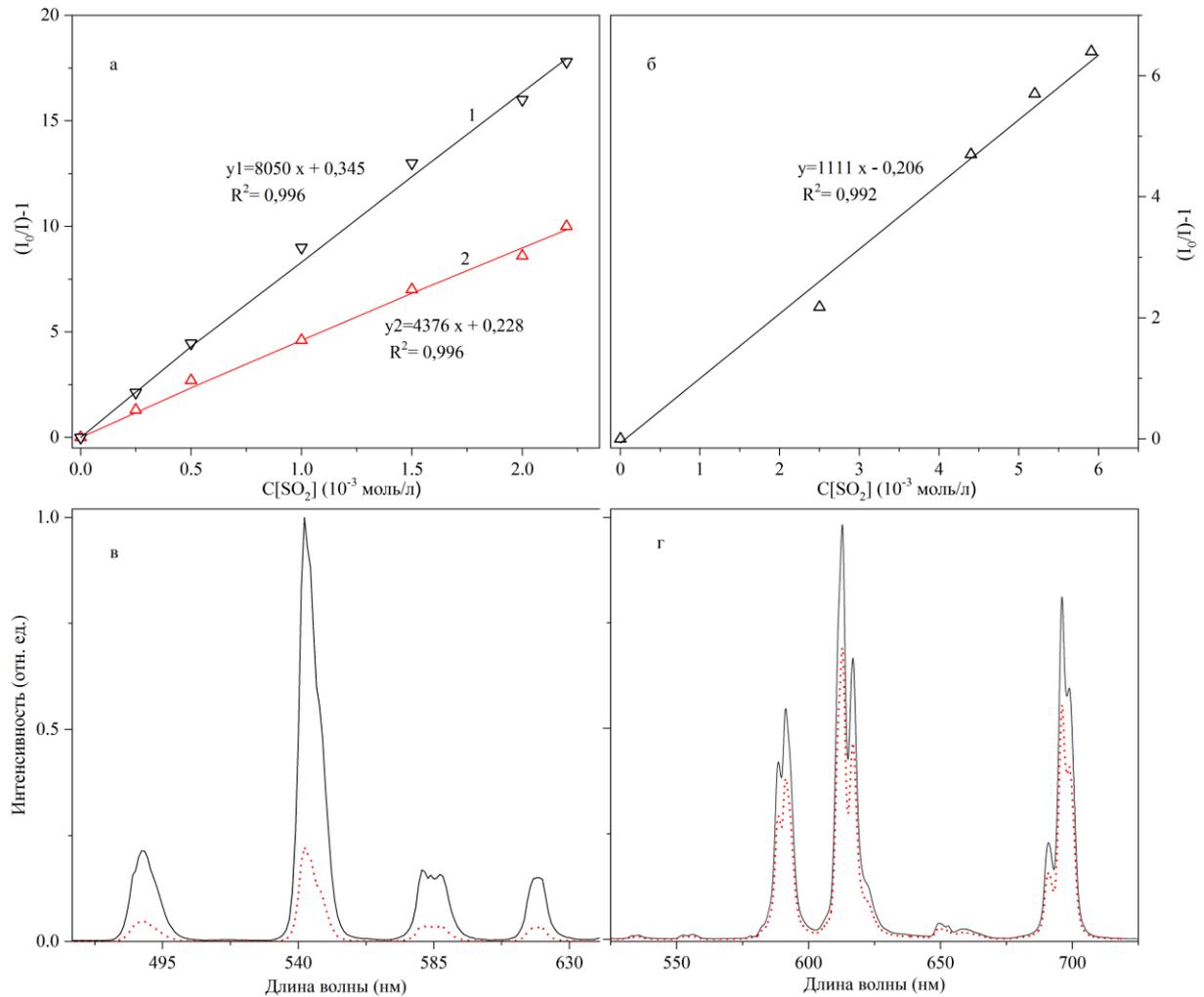


Рисунок 3.36 – Штерн-вольмеровские зависимости интенсивности ТЛ $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ от концентрации диоксида серы: а) эмиттер 1 – Tb^{3+} , эмиттер 2 – N_2 (ТЛ соли $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$); б) эмиттер Eu^{3+} (ТЛ соли $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$). в) Спектры ФЛ $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (в) и $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (г) в атмосфере воздуха (сплошная линия) и в SO_2 (точечная линия), $C \sim 10^{-2}$ моль/л. $\lambda_{возб}$ 370 нм (в) и 395 нм (г), $\Delta\lambda = 0.5$ нм

Однако следует отметить, что концентрация тушителя определена только для газовой фазы, тогда как, тушение иона $^*Ln^{3+}$ происходит в твердой фазе, поэтому

в данном случае речь идет о сравнении неких эффективных констант скорости тушения [557]. Заметим также, что константа скорости для тушения свечения ионов тербия и европия диоксидом серы при триболоминесценции более чем на порядок превышает константу скорости для известного тушения фотолюминесценции этих ионов, $k(\text{Tb}^{3+}) = 5.5 \cdot 10^5 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$, $k(\text{Eu}^{3+}) = 6.8 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})$ (Рисунок 3.36в, г).

При концентрации тушителя диоксида серы 10^{-3} моль/л интенсивность азотной компоненты триболоминесценции сульфата тербия составляет около 20 % от исходной интенсивности. Одной из причин снижения интенсивности, возможно, является поглощение молекулами диоксида серы излучения N_2 . Однако, как видно из рисунка 3.37, демонстрирующего перекрывание спектра поглощения диоксида серы со спектром триболоминесценции молекулярного азота, можно заметить, что поглощается только 4-5% люминесценции N_2 . Таким образом, данное поглощение не может быть единственной причиной наблюдаемого тушения азотной компоненты спектра ТЛ в атмосфере SO_2 . Сказанное тем более справедливо для случаев тушения люминесценции ионов лантанидов, которая не поглощается диоксидом серы (Рисунок 3.37). В случае тушения люминесценции азота, вероятнее всего, происходит динамическое тушение при столкновениях в газовой фазе возбужденных молекул азота с молекулами диоксида серы, сопровождающихся безызлучательным резонансным переносом энергии [557].

Для твердотельной компоненты спектров ТЛ сульфатов тербия и европия, из-за того, что низший возбужденный уровень энергии SO_2 (3.20 эВ [558]) находится выше уровней возбужденных ионов Tb^{3+} (2.54 эВ [80]) и Eu^{3+} (2.14 эВ [81]), тушение за счет переноса энергии на молекулы SO_2 невозможно (Рисунок 3.38). По-видимому, процесс тушения возбужденных ионов Ln^{3+} во время ФЛ и ТЛ происходит по более сложному механизму, например, в результате размена электронной энергии возбуждения иона лантанида на колебательные подуровни окружающих его молекул диоксида серы, аналогично описанному ранее механизму тушения люминесценции лантанидов в ряде растворителей [439, 559].

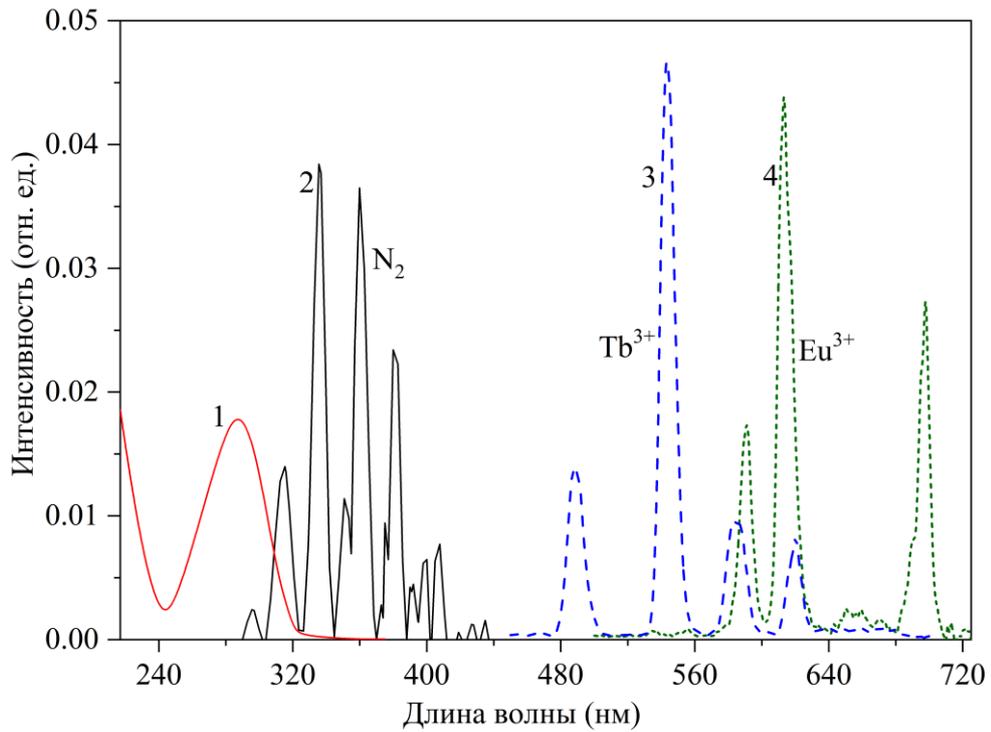


Рисунок 3.37 – Нормированные на единичную площадь спектры поглощения SO_2 (1) и излучения N_2 (2), Tb^{3+} (3), Eu^{3+} (4) при ТЛ сульфатов тербия и европия

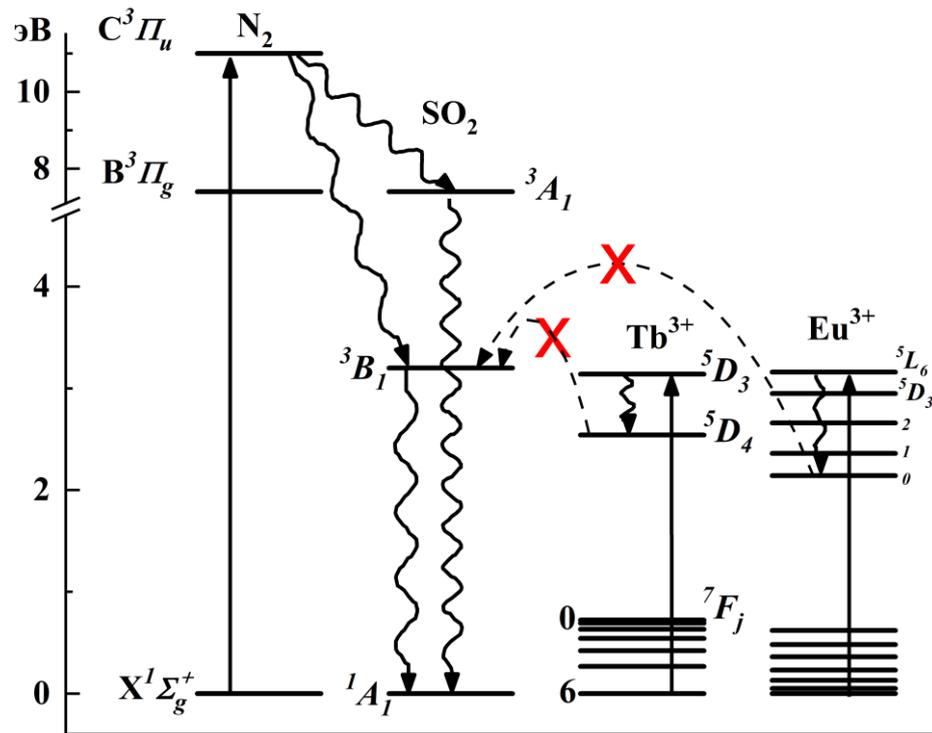


Рисунок 3.38 – Схема уровней энергии и возможных путей дезактивации электронно-возбужденных ионов Tb^{3+} , Eu^{3+} и молекулы N_2 в присутствии тушителя – SO_2

Во время напуска диоксида серы в рабочую ячейку, молекулы SO_2 адсорбируются непосредственно на поверхности кристаллов сульфатов тербия и европия, в итоге становится возможным внедрение молекулы диоксида серы в координационную сферу этих ионов. Вследствие распределения энергии электронного возбуждения иона Ln^{3+} на колебания подуровней молекул координационного окружения (H_2O и SO_2) становится возможным обмен энергии на эти подуровни, что приводит к дезактивации возбужденных ионов Ln^{3+} на поверхности кристаллов.

Другой путь подавления свечения ионов лантанидов, который, кстати, может объяснить и факт увеличения эффективности тушения диоксидом серы при переходе от ФЛ к ТЛ, а также, возможно, немного большую эффективность тушения ТЛ Tb^{3+} , чем ТЛ Eu^{3+} , может быть связан с изменениями электрофизических свойств кристаллов, подвергаемых деструкции в атмосфере SO_2 . Как было отмечено, электрические явления (электризация поверхности, разделение зарядов на стенках микротрещин) лежат в основе явления ТЛ [8, 72, 88, 243]. Во-первых, процесс разделения разноименных зарядов может приводить, за счет кулоновского взаимодействия, к улучшению адсорбции диоксида серы. Далее, на поверхности кристаллов, окруженных молекулами диоксида серы, являющегося полярным диэлектриком, снижается эффективный заряд, что приводит к уменьшению, как напряженности возникающих электрических полей, так и вероятности электрического пробоя в микротрещинах. Это приводит в конечном итоге к тушению свечения при ТЛ.

Рассмотрим, например, тушение ТЛ ионов лантанидов гексафторидом серы. Эта молекула не относится к известным тушителям люминесценции ионов лантанидов. Так, интенсивность ФЛ кристаллов сульфатов тербия и европия в атмосфере SF_6 остается практически неизменной (Рисунок 3.39). В спектре поглощения SF_6 , в отличие от спектра поглощения SO_2 , отсутствуют заметные полосы в ультрафиолетовой и в видимой областях. Однако, как можно было видеть из рисунка 3.35, напуск в рабочую ячейку этого газа, сопровождается тушением свечения при ТЛ сульфатов тербия и европия [557].

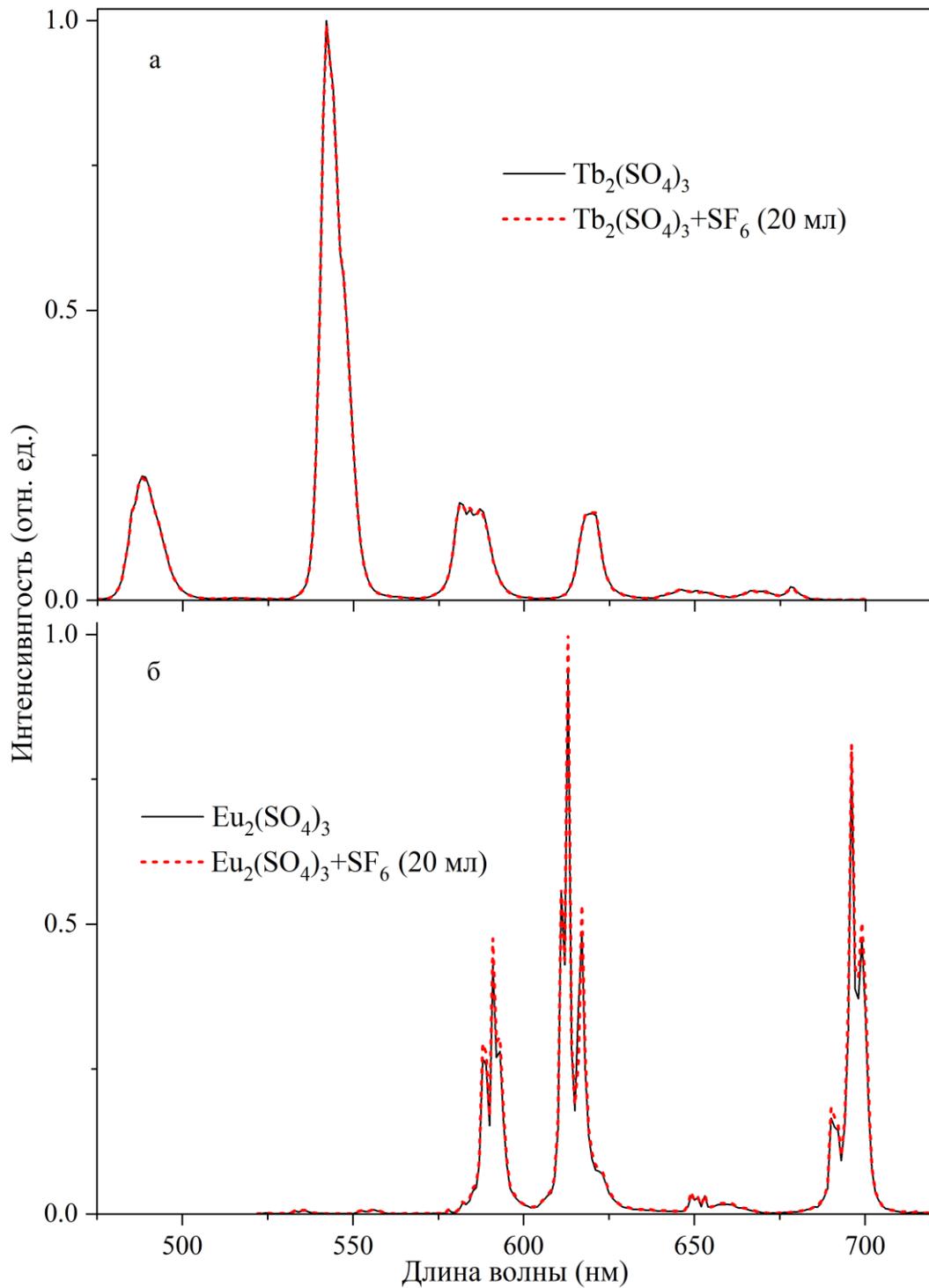


Рисунок 3.39 – Спектры ФЛ $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (б) до и после напуска SF_6 . λ_{exc} 370 нм (а) и 394 нм (б), $\Delta\lambda = 0.5$ нм. Спектры ФЛ зарегистрированы в геометрии наблюдения «на отражение»

Известно, что гексафторид серы широко применяется на практике в качестве диэлектрического газа [289, 560], так как напряжение пробоя SF_6 в три раза выше, чем для воздуха при атмосферном давлении [561]. Хорошие диэлектрические

свойства гексафторида серы обусловлены высокой электроотрицательностью его молекул. Молекулы SF_6 достаточно легко захватывают свободные электроны и образуют малоподвижные тяжелые ионы, что препятствует образованию электронных лавин [562]. По-видимому, при ТЛ в атмосфере гексафторида серы напряженность электрических полей, возникающих между разноименно заряженными поверхностями [8, 88, 563], недостаточна для последующего пробоя. Кроме этого, снижение напряженности электрических полей уменьшает возможность возбуждения ионов лантанидов – центров электролюминесценции в кристаллах, ответственных за твердотельную компоненту ТЛ.

Таким образом, напуск в рабочую ячейку многоатомных газов приводит к тушению свечения при ТЛ. Серосодержащие газы, влияют на обе компоненты спектра ТЛ. В атмосфере SO_2 и SF_6 наблюдается тушение ТЛ, вероятнее всего, по общему для обоих газов механизму воздействия на электрофизические свойства кристаллов, а именно за счет снижения эффективного заряда на поверхности кристаллов и в микротрещинах, последующего уменьшения вероятности электрического пробоя в атмосфере этих газов и снижения напряженности электрических полей, ответственных за электролюминесцентное возбуждение ионов лантанидов. Данный механизм тушения, косвенный, и он связан с понижением эффективности генерации электронновозбужденных частиц. Кроме того, в случае диоксида серы существует дополнительный механизм «истинного» тушения возбужденных ионов лантанидов и молекул азота, имеющий место также и при фотовозбуждении. Мы предполагаем, что тушение по данному каналу возникает вследствие размена энергии электронного возбуждения ионов лантанидов на колебательные подуровни энергии молекул SO_2 , адсорбированных на поверхности кристаллов. Кроме того, еще один канал дополнительного тушения триболюминесценции может осуществляться по механизму безызлучательного переноса энергии возбуждения при столкновениях молекул $*N_2$ и молекул SO_2 в газовой фазе.

3.3.3 Регистрация светоизлучающих продуктов разложения кристаллизационной воды и молекулярного кислорода (ОН/OD радикалы и атом О) образующихся во время деструкции $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере Ar и O_2

В ходе механовоздействия на твердотельные материалы на свежееобразованных поверхностях возможны химические реакции с образованием различных продуктов [88, 563]. Например, в [564, 565] сообщалось о каталитическом ускорении хемилюминесцентных реакций разложения пероксидов, адсорбированных на поверхностях свежееобразованных кристаллов. Светоизлучающие продукты механохимических реакций образуются в электрических разрядах в атмосфере различных газов. В случае ТЛ в литературе сообщалось о свечении ОН радикала в ходе деструкции кристаллов фторида лития [139]. Источником ОН являются молекулы воды, адсорбированные из окружающей атмосферы при кристаллизации. Так как в дальнейшем исследования в этой области практически не проводились, для обнаружения подобных продуктов механохимической реакции в ходе деструкции твердотельных веществ, нами детально изучена ТЛ кристаллогидратов солей лантанидов и комплекса рутения в атмосфере кислорода и аргона.

Продувка рабочей ячейки молекулярным кислородом приводит к тушению только линий молекулярного азота, на твердотельную компоненту спектра ТЛ, например, комплекса рутения, O_2 практически не влияет (Рисунок 3.28) [544]. В спектре ТЛ кристаллов солей лантанидов в атмосфере O_2 в ИК области регистрируется малоинтенсивная линия при 777 нм соответствующая свечению атома кислорода [566, 567] (переход $^5\text{P} - ^5\text{S}$) (Рисунок 3.40) [394, 568]. Люминесценция О возникает в результате механохимической реакции разложения O_2 в ходе деструкции солей лантанидов в атмосфере данного газа. Как было отмечено выше, в ходе механовоздействия на кристаллы, энергия достаточна для диссоциации (~5 эВ [566, 569]) и последующего возбуждения атома О (~11 эВ [566, 567]). Более того электроны с энергией выше 8.4 эВ могут

легко диссоциировать молекулы O_2 , создавая возбужденный метастабильный атом $O(1D)$ [570, 571].

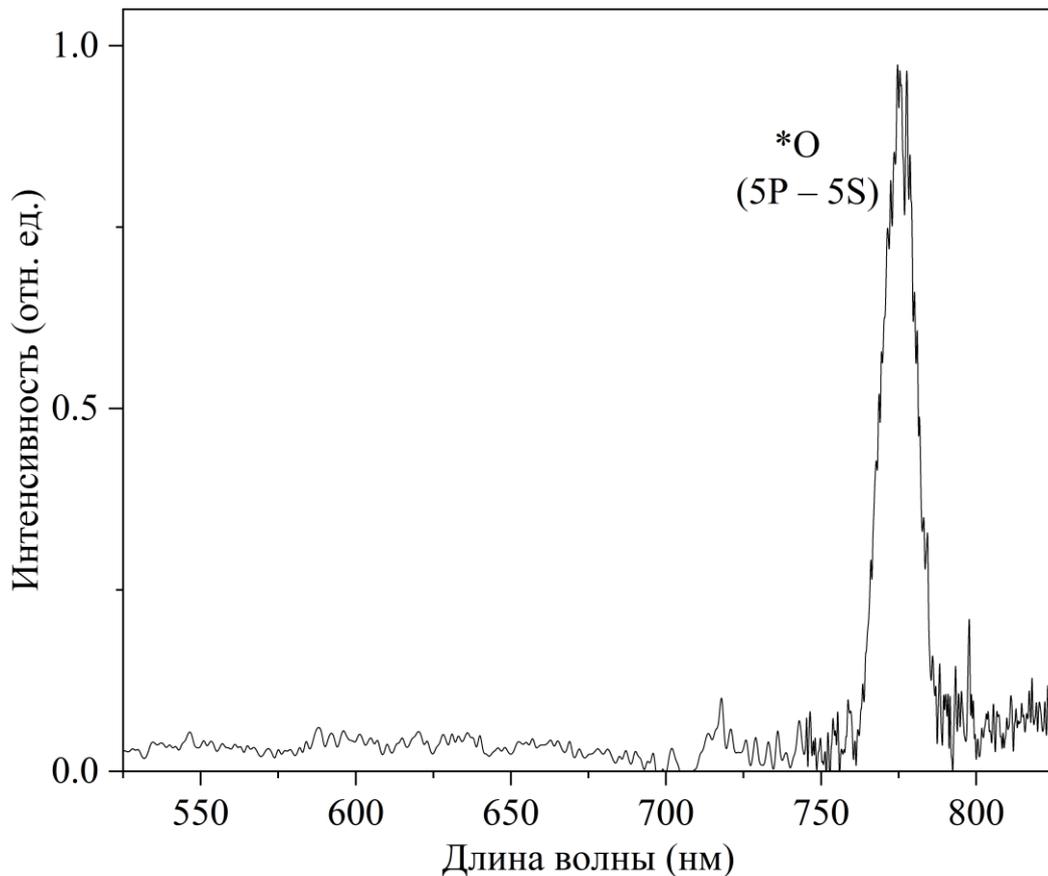


Рисунок 3.40 – Спектр ТЛ кристаллов сульфата церия в области 550-830 нм в атмосфере O_2 . $\Delta\lambda = 8$ нм

Электронно-возбужденный радикал OH возникает при ТЛ кристаллогидратов ($Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, $[Ru(bpy)_3]Cl_2 \cdot 6H_2O$) в основном в атмосфере аргона при избыточном давлении [449, 543, 568]. В спектрах ТЛ этих веществ регистрируется твердотельная (свечение ионов Ln^{3+} , $[Ru(bpy)_3]^{2+}$) и газовая компонента (линии N_2 и атома Ar), а также радикала OH в УФ области (Рисунок 3.41). Наиболее интенсивный максимум OH наблюдаются при 309 нм (переход $0-0 A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$), менее интенсивный максимум регистрируется при 283 нм (переход $1-0$). Свечение OH возникает только во время напуска Ar , в атмосфере других благородных газов (He , Ne , Xe) данные максимумы не регистрируются. Полосы OH радикала, наблюдаемые при ТЛ, совпадают со спектрами разрядов в плазме водяного пара [572].

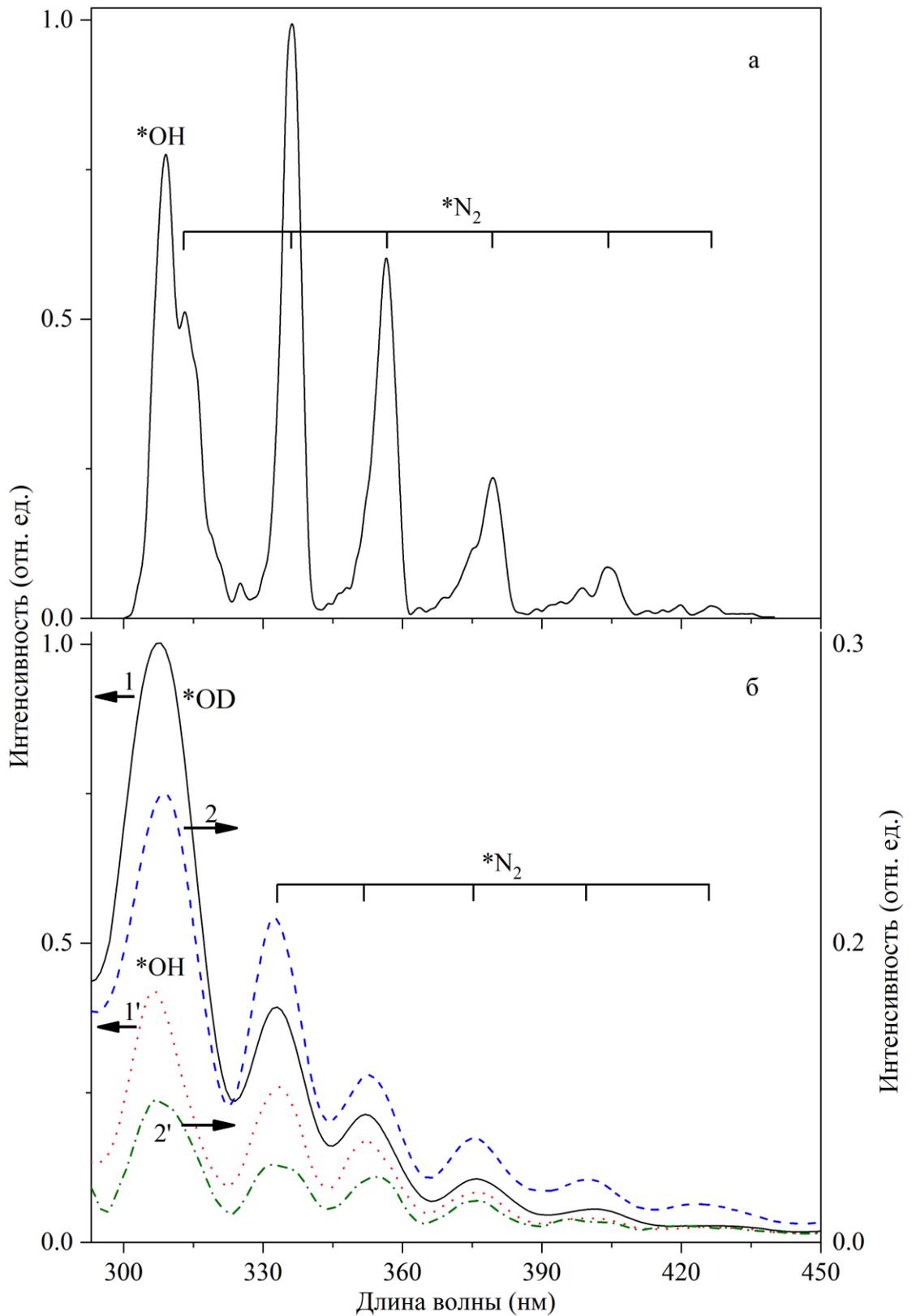


Рисунок 3.41 – Спектры ТЛ в области 300–440 нм во время напуска Ar под давлением до 1.3 атм.: а) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; б) $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{D}_2\text{O}$ – 1, 1' и $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – 2, 2', Ln=Eu (1, 2), Dy (1', 2'). $\Delta\lambda=3$ нм (а) и 5 нм (б)

На основе дополнительных экспериментов (продувка аргона через H_2O или охлажденную ловушку-змеевик для заморозки паров воды) был сделан вывод, что источником свечения OH радикала, по-видимому, являются молекулы кристаллизационной H_2O , которые разлагаются в результате разрядных явлений, возникающих в ходе механовоздействия на кристаллогидраты. Например, комплекс рутения(II) при нормальных условиях существует в виде кристаллогидрата и в его координационной сфере содержится 6 молекул H_2O . По-видимому, во время механического воздействия возможна реакция разложения кристаллизационной воды с образованием возбужденного продукта $\text{H}_2\text{O} \rightarrow * \text{OH} + \text{H}$ вследствие электронных ударов.

Однако наиболее весомым аргументом в пользу механохимической реакции разложения кристаллизационной воды является, например регистрация свечения радикала OD в спектрах ТЛ кристаллогидратов при дейтерозамещении [448, 449]. Во время деструкции кристаллов при замене кристаллизационной H_2O на D_2O наблюдаются все компоненты спектра ТЛ (линии N_2 и Ln^{3+}), основное различие между водным и дейтерозамещенным образцами состоит только в увеличении интенсивности люминесценции (см. раздел 3.1.3), связанного с изотопным эффектом для люминесценции ионов трехвалентных лантанидов [408, 439, 440].

Так же как и для обычных кристаллогидратов, при продувке рабочей ячейки аргоном без избыточного давления имеет место общее увеличение интенсивности ТЛ дейтерозамещенных кристаллов, как в области люминесценции N_2 , так и в области люминесценции ионов Ln^{3+} [448, 449]. В ИК области спектра регистрируются характерные линии атома аргона, возникающие при разрядах в газовой фазе. Кроме появления линий аргона, наблюдаются и другие особенности в спектрах образцов, ТЛ которых регистрируется при проведении деструкции в атмосфере этого газа, а именно, в УФ области зарегистрированы полосы OH и OD радикала (Рисунок 3.41б). Наблюдается также значительный рост интенсивности люминесценции для радикала OD по сравнению с OH , как это было показано и ранее [572, 573].

При повышении давления аргона до 1.3 атм, данные полосы становятся более интенсивными и спектры ТЛ регистрируются с хорошим разрешением, позволяющим рассмотреть тонкую структуру полос и сравнить их со спектрами люминесценции OH и OD радикалов, полученных, например, при разрядах в газе с соблюдением оптимальных условий [572, 573]. На рисунке 3.42а приведены спектры ТЛ в области излучения полосы $\text{A}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Pi$ радикалов OH и OD для водных и дейтерозамещенных образцов кристаллов сульфата тербия, зарегистрированные при деструкции в атмосфере аргона под давлением.

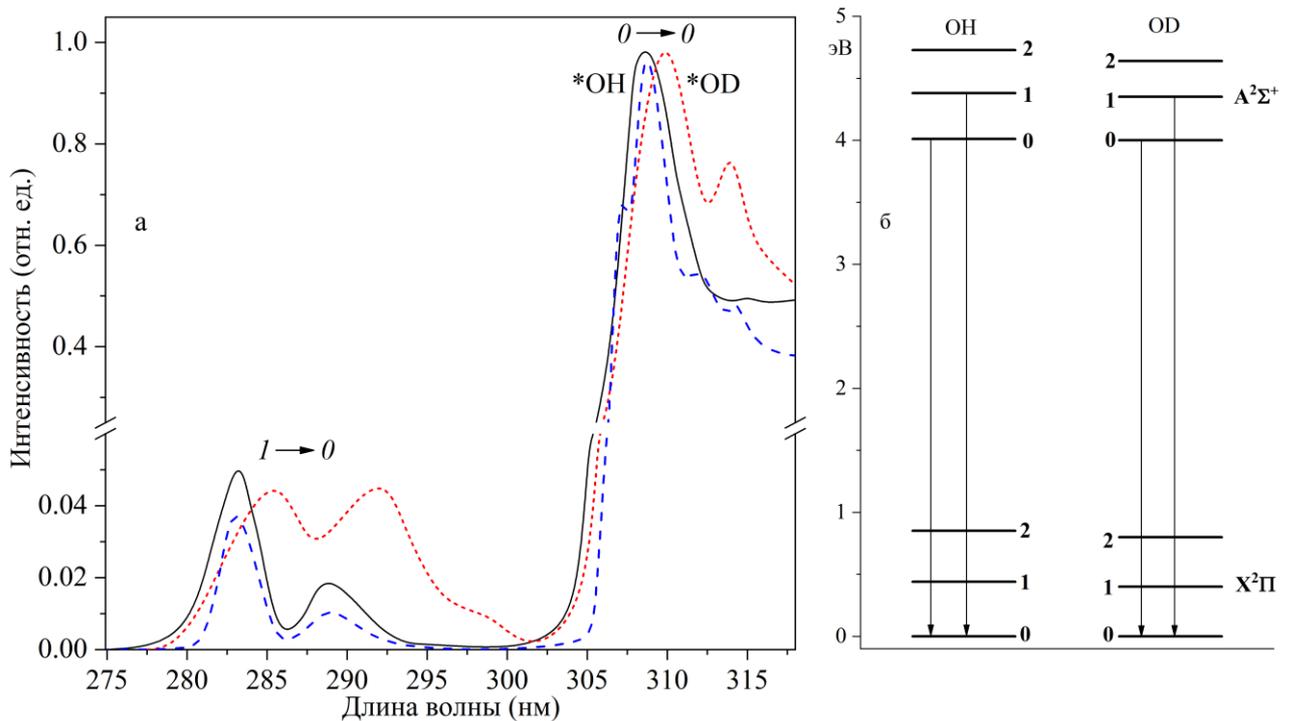


Рисунок 3.42 – а) Полосы *OH (сплошная линия), *OD (точечная линия) в спектрах ТЛ $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3$ с кристаллизационной $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ в области 275-320 нм под давлением Ar 1.3 атм и *OH (пунктирная линия) в спектре излучения плазмы тлеющего разряда постоянного тока в смеси $\text{He}-\text{H}_2\text{O}$ [573]. $\Delta\lambda = 0.5$ нм.

б) Схема уровней энергии и наблюдаемых излучательных переходов электронно-возбужденных радикалов OH и OD при ТЛ кристаллогидратов сульфата тербия.

В спектрах четко регистрируются полосы радикала OH 283 и 290 нм (переход $1-0$) и 309 нм (переход $0-0$), а также соответствующие полосы для

радикала OD, слегка смещенные в длинноволновую область в соответствии с расположением колебательных подуровней энергии для этих радикалов на энергетической диаграмме (Рисунок 3.42б). В спектре радикала OD заметен также дополнительный максимум при 314.5 нм.

Таким образом, возбужденные продукты *O и *OH/*OD образуются в результате механохимических реакций разложения молекулярного кислорода $O_2 \rightarrow *O + O$ и молекул кристаллизационной воды $H_2O \rightarrow *OH + H$, $D_2O \rightarrow *OD + D$. Данные реакции инициируются электронными ударами, имеющими место вследствие электризации кристаллов солей лантанидов и комплекса рутения(II) при механическом воздействии и последующих электрических разрядов.

3.3.4 Люминесценция продуктов реакций механохимического разложения метана, этана, этилена, ацетилен, пропана и бутана при механовоздействии на кристаллы солей лантанидов в атмосфере углеводородных газов

Триболлюминесценция, имеет сложный спектральный состав. Так, наличие газовой компоненты спектров предопределяет возможности диагностики состава окружающей кристаллы атмосферы, механохимических (инициируемых деструкцией) реакций в кристаллах и атмосфере. Светоизлучающими продуктами механохимических реакций могут быть, например, продукты, возникающие при электрических разрядах с участием веществ, входящих в состав, либо связанных с поверхностями кристаллов, обновляемых при механическом воздействии. Например, в предыдущем разделе нами приведены результаты по регистрации в спектрах ТЛ напускаемых в атмосферу благородных газов, продуктов разложения кристаллизационной воды и молекулярного кислорода (радикалов OH, OD, атома O) при деструкции кристаллогидратов солей лантанидов в атмосфере Ar и O₂. При облучении лазерным импульсом смеси порошка алюминия с тефлоном было обнаружено свечение *C₂, который возникает в процессе разложения тефлона [574]. Механизм возбуждения C₂ авторы связывают с триболлюминесцентной природой этого процесса. Авторы работы [246] также наблюдали излучение света

радикалом СН во время растирания сапфировой пластины алмазом в атмосфере некоторых углеводородных газов.

В продолжение этих исследований, нами приведены результаты изучения ТЛ солей лантанидов во время напуска в рабочую ячейку многоатомных углеводородных газов (природного газа, метана и его гомологов, этилена, ацетилена), с идентификацией основных эмиттеров, возникающих в атмосфере этих газов, и анализом специфических для ТЛ особенностей их возникновения.

При напуске в кювету для проведения ТЛ углеводородных газов характерным эффектом является тушение люминесценции молекулярного азота (Рисунок 3.43а) [575, 576]. Подавление свечения возбужденных ионов Ln^{3+} в атмосфере этих газов не наблюдается. В литературе были описаны примеры тушения некоторыми углеводородными газами люминесценции $^*\text{N}_2$, возбуждаемой электрическими разрядами [577, 578]. В этих работах достаточно глубоко изучены пути безызлучательной дезактивации электронно-возбужденных состояний молекулярного азота, а также рассчитаны константы скоростей соответствующих реакций тушения их углеводородами, которые составляют порядка 10^{-10} - 10^{-12} $\text{см}^3/\text{с}$.

Следствием напуска углеводородных газов при ТЛ сульфатов лантанидов, кроме тушения линий N_2 , является появление характерного излучения света продуктами, возникающими в результате механохимического разложения этих газов [575, 576]. Например, при напуске природного газа или метана (чистота 99.99%) во время механического воздействия на кристаллогидраты солей лантанидов в спектре ТЛ зарегистрированы максимумы излучения радикала СН, соответствующие электронным переходам: $\text{C}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Pi$ (314 нм), $\text{B}^2\Sigma^- \rightarrow \text{X}^2\Pi$ (390 нм) и $\text{A}^2\Delta - \text{X}^2\Pi$ (431 нм) (Рисунок 3.43б).

Идентификацию спектрального состава свечения в области излучения СН радикала при ТЛ сульфатов тербия и церия в атмосфере метана и природного газа проводили на основе сравнения с литературными спектрами [298, 579, 580].

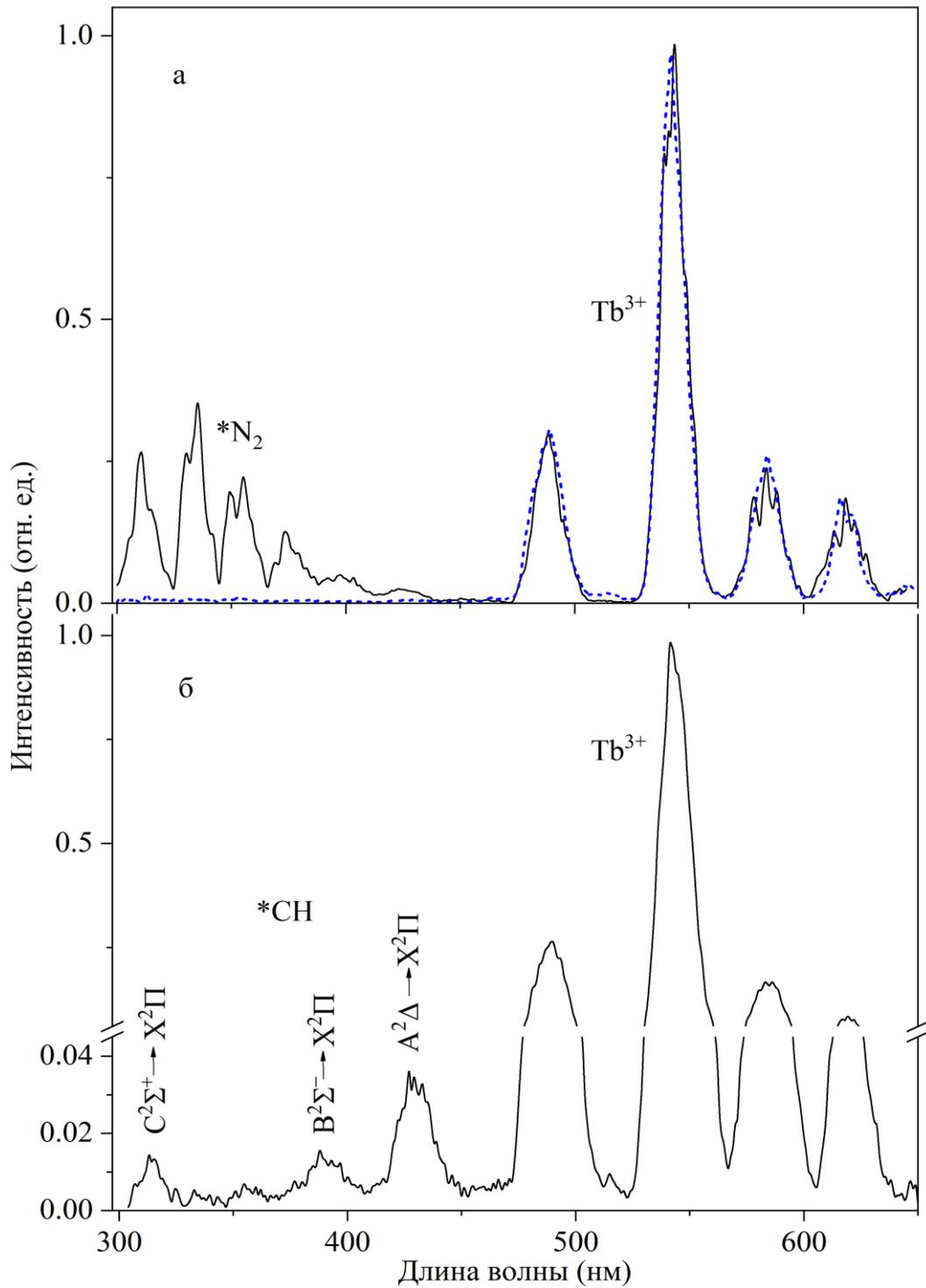


Рисунок 3.43 – Спектры ТЛ сульфата тербия: а) на воздухе (сплошная линия) и во время напуска этилена (точечная линия); б) в атмосфере метана. $\Delta\lambda=8$ нм (а) и 5 нм (б)

Разложение CH_4 во время ТЛ может быть описано следующей реакцией [579, 580]:



Данный путь диссоциации метана с образованием возбужденного радикала СН является наименее энергозатратным. Энергия необходимая для реакции (3.9) составляет порядка 12.5 эВ [581].

Во время механической деструкции солей лантанидов при напуске других, кроме метана, углеводородных газов зарегистрирован еще один светоизлучающий возбужденный продукт механохимического разложения углеводородных газов - $*C_2$ (Рисунок 3.44). В литературе описано достаточно большое количество работ, посвященных изучению этого возбужденного продукта, полосы которого в спектрах излучения носят название полос Свана. Полосы Свана наблюдаются в различных процессах горения, плазмохимии, при разрядах в углеводородных газах. Например, в работах [582, 583] эти полосы зарегистрированы при образовании фуллеренов в дуговом разряде по методу Кретчмера – Хоффмана [584].

На Рисунке 3.44б 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, соответствующих электронному переходу $d^3P_g \rightarrow a^3P_u$ [298, 574, 585-588].

Разложение ацетилена, очевидно, также происходит за счет разрядов, возникающих между разноименно заряженными поверхностями кристаллов, вероятней всего, по следующей реакции (3.10):



Другой возможный путь разложения ацетилена в разряде – это образование возбужденного радикала $*CH$ по реакции (3.11).



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.

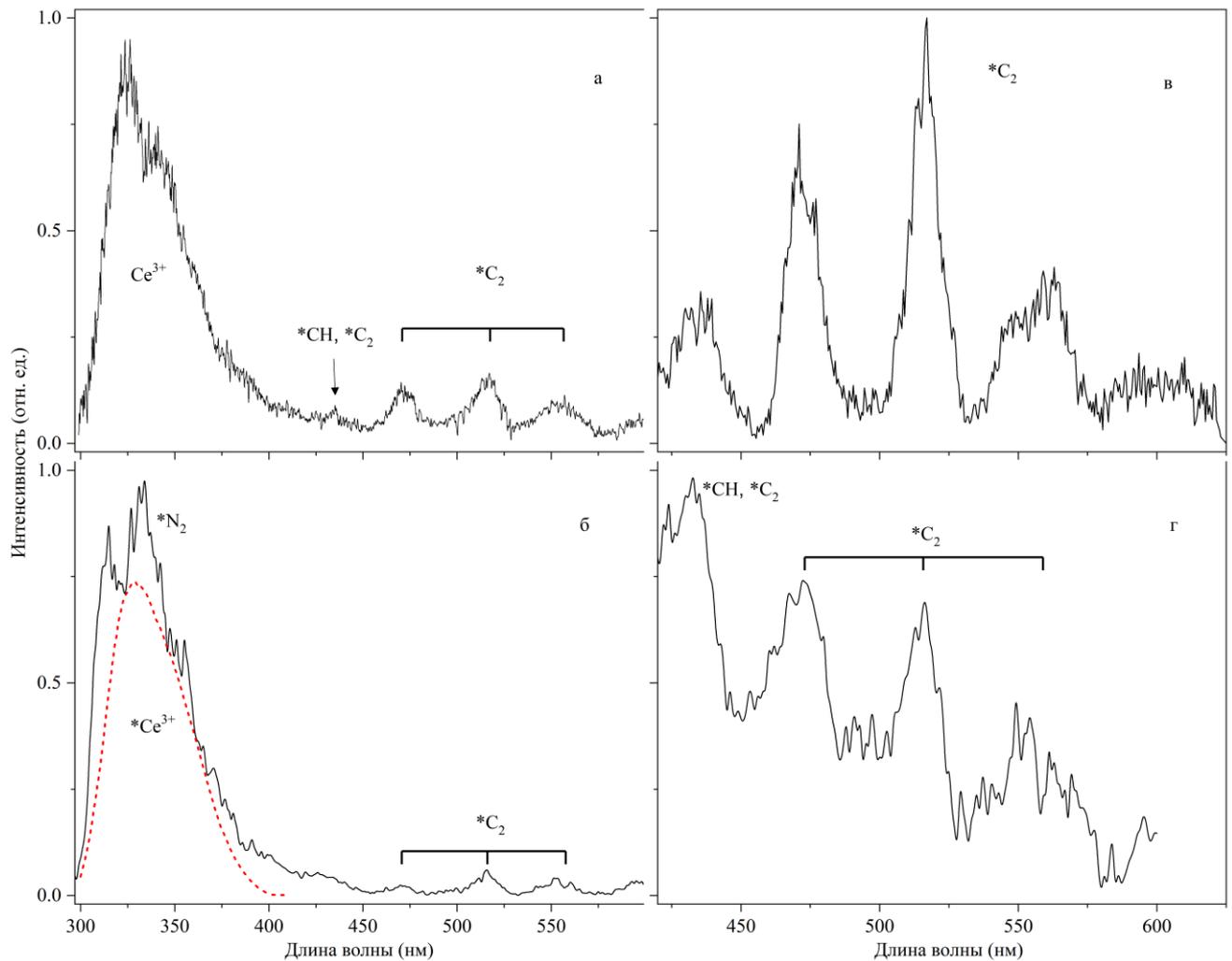


Рисунок 3.44 – Спектры сульфата церия: а) ТЛ в атмосфере этана; б) ТЛ в атмосфере пропана (сплошная линия) и ФЛ (точечная линия); в) ТЛ в атмосфере ацетилена в области 420-630 нм; г) ТЛ в атмосфере бутана в области 420-600 нм. $\lambda_{ex} = 280$ нм, $\Delta\lambda = 8$ нм (а, б, г), 2 нм (в) для ТЛ и 1 нм для ФЛ

В то же время, при переходе на более тяжелые углеводородные газы, в спектрах ТЛ свечение $*C_2$ преобладает над люминесценцией $*CH$ радикала [576]. В работе [589, 590] авторы полагают, что интенсивность люминесценции CH коррелирует с содержанием молекул CH_4 , образующихся при разложении высших углеводородных газов в электрическом разряде, так как свечение радикала $*CH$ возникает в основном при диссоциации CH_4 .

Отметим, что причина возникновения газовой компоненты спектра ТЛ являются разряды, возникающие между разноименно заряженными стенками трещин или поверхностями кристаллов. Вероятно, разложение углеводородных

газов и последующее возбуждение *CH радикала во время механического воздействия на кристаллы, происходит по механизму аналогичному механизму разложения этих газов в разрядах. Однако следует отметить, что в случае ТЛ действуют определенные ограничения по электрофизическим параметрам разрядов. А именно энергия заряженных частиц (электронов), создаваемых разрядами во время механодеструкции солей лантанидов при нормальных условиях не превышает $\sim 14-15$ эВ [88, 555, 563]. Об этом также свидетельствует наблюдение в спектрах ТЛ в атмосфере метана только свечения *CH радикала. Для более глубокого разложения метана требуется более высокая энергия ≥ 14 эВ [591]. Также, например, для разложения ацетилен по реакции (3.11) требуется количество энергии от 15 эВ, тогда как по (3.10) для образования возбужденного *C_2 необходима энергия до 14 эВ [592].

В спектрах ТЛ солей лантанидов во время напуска в рабочую ячейку высших углеводородных газов C_2H_6 , C_3H_8 и C_4H_{10} также регистрируется CH^* радикал, однако интенсивность его люминесценции, как было отмечено выше, ослабевает в отличие от ТЛ в атмосфере метана (Рисунок 3.44а).

Следует отметить, что ранее в работах [246, 281] при ТЛ не фотолюминесцентных материалов в атмосфере некоторых углеводородных газов (этан и пропан) данные полосы не наблюдали. В нашем случае, при ТЛ неорганических кристаллогидратов солей лантанидов, обладающих интенсивной фотолюминесценцией, полосы Свана регистрируются в спектрах ТЛ достаточно легко. Для разложения этилена, этана, пропана и бутана с образованием CH и C_2 и последующим их возбуждением необходима энергия в пределах 10-14 эВ [586, 588, 593, 594]. Заметное преобладание люминесценции полос Свана (Рисунок 3.44) в спектрах ТЛ солей лантанидов во время напуска высших углеводородов, по-видимому, связано с непосредственным образованием C_2 при диссоциации этих газов в разряде [589, 590] в отличии, например от CH радикала, который образуется, как было сказано выше, при диссоциации молекул CH_4 .

Надо также отметить обнаруженную нами тенденцию снижения интенсивности свечения $*C_2$ при увеличении числа атомов в углеводородной цепи. А именно, интенсивность полос Свана убывает в ряду:



Ранее в работе [305] 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 насыщенных углеводородных газах авторы [305] 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, следствием чего уменьшается эмиссия заряженных частиц и последующий выброс фотонов.

Отметим, что при диссоциации углеводородов в электрических разрядах возможно также образование атомарного и молекулярного водорода вследствие электронного удара, в том числе в возбужденных состояниях с последующим излучением света [580, 586, 591]. Между тем, в нашем случае при ТЛ солей лантанидов в атмосфере углеводородных газов люминесценцию Н или H_2 в спектрах не удалось зарегистрировать.

Таким образом, во время триболюминесценции 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 молекулярного азота. На люминесценцию ионов Ln^{3+} при механодеструкции эти газы не влияют. Помимо этого, 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 между разноименно заряженными поверхностями или стенками трещин в

кристаллах. При переходе на более тяжелые углеводородные газы, свечение $*C_2$ преобладает над люминесценцией $*CN$ радикала. По-видимому, это связано с непосредственным образованием C_2 при диссоциации этих газов в разряде в отличие, например от CN радикала, который возникает при диссоциации молекул CH_4 , образующихся при разложении высших углеводородных газов в электрическом разряде.

3.3.5 Расчет температуры трибоплазмы и определение характеристик излучающей среды во время триболюминесценции солей лантанидов в атмосфере углеводородных газов

Несмотря на то, что триболюминесценция исследуется несколько сотен лет [8] и выявлен разрядный механизм возбуждения свечения [88, 242, 243, 595], некоторые характеристики образующейся разрядной плазмы практически не изучались. Обнаруженная нами люминесценция продуктов механохимического разложения углеводородных газов ($*C_2$), дает возможность, выявить некоторые характеристики плазмы разряда [311, 318]. В данном случае спектроскопическая диагностика плазмы [344, 596] будет применяться к ТЛ солей лантанидов в атмосфере углеводородных газов.

За счет того, что колебательные полосы $*C_2$, зарегистрированные во время ТЛ в атмосфере углеводородных газов, хорошо разделены, полученные спектры позволили определить температуру излучающей среды, а следовательно, были сделаны 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 [576].

Для расчета был выбран колебательно-вращательный переход с верхнего уровня, характеризующегося колебательным числом ν' и вращательным числом J' , на нижний с числами ν'' и J'' соответственно, при котором испускается квант

света с частотой ν . Уровни принадлежат различным электронным термам, во избежание усложнения обозначений это не будет отмечаться специальными символами. Вероятность такого перехода описана в [597]

$$A_{\nu''J''}^{\nu'J'} = \frac{64\pi^4}{3h} \nu^3 \left| R_{\nu''J''}^{\nu'J'} \right|^2, \quad (3.13)$$

где h постоянная Планка, $\left| R_{\nu''J''}^{\nu'J'} \right|^2$ – момент дипольного перехода, который может быть представлен как произведение фактора Франка–Кондона $q_{\nu'\nu''}$ и фактора Хенля–Лондона $S_{J'J''}$, описывающих вероятности колебательного и вращательного перехода по отдельности.

Энергия колебательного уровня ν рассчитывается в приближении гармонического осциллятора с поправкой на ангармонизм:

$$E_{vib}(\nu) = \omega_e(\nu + 1/2) - \omega_e x_e(\nu + 1/2)^2, \quad (3.14)$$

энергия вращательного уровня J в пределах данного колебательного уровня ν определяется как для жесткого ротатора с поправкой:

$$E_{rot}(\nu, J) = B_\nu J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2, \quad (3.15)$$

где $B_\nu = B_e - \alpha_e(\nu + 1/2)$.

В настоящей работе для расчета излучения C_2 (полос Свана), значения $q_{\nu'\nu''}$, ω_e , $\omega_e x_e$, B_e , α_e и D_e использовали из [597], $S_{J'J''}$ из [598].

Колебательную T_{vib} и вращательную T_{rot} температуры определяли, как модули распределений Больцмана по соответствующим энергиям, т.е. число частиц на верхнем энергетическом уровне можно представить как:

$$N_{\nu'J'} \sim \exp\left(-\frac{E_{vib}(\nu')}{T_{vib}}\right) \exp\left(-\frac{E_{rot}(\nu', J')}{T_{rot}}\right). \quad (3.16)$$

Таким образом, сравнивая расчетную интенсивность спектра

$$I_{\nu''J''}^{\nu'J'} = N_{\nu'J'} h\nu A_{\nu''J''}^{\nu'J'} \quad (3.17)$$

с экспериментальной, можно найти искомые температуры. Ситуация, однако, несколько усложняется, когда измеренный в эксперименте спектр содержит неразрешенную вращательную структуру полос. В частности, в наших экспериментах разрешение спектрометра (полуширина на полувысоте) составляло от 2.4 нм и более: данный параметр зависел от ширины раскрытия входной щели и определялся по ширине линий аргонового спектра [576]. Стоит отметить, что при плохом разрешении вращательный спектр «размывается»: различные линии накладываются друг на друга. В данной работе предполагалось, что аппаратное размывание линии подчиняется гауссовскому закону, в частности это было проверено для интенсивных линий Ar (Рисунок 3.45) зарегистрированных при ТЛ сульфата церия в атмосфере аргона. Как можно заметить, форма линий расчетного спектра хорошо совпадает с экспериментальной (Рисунок 3.45).

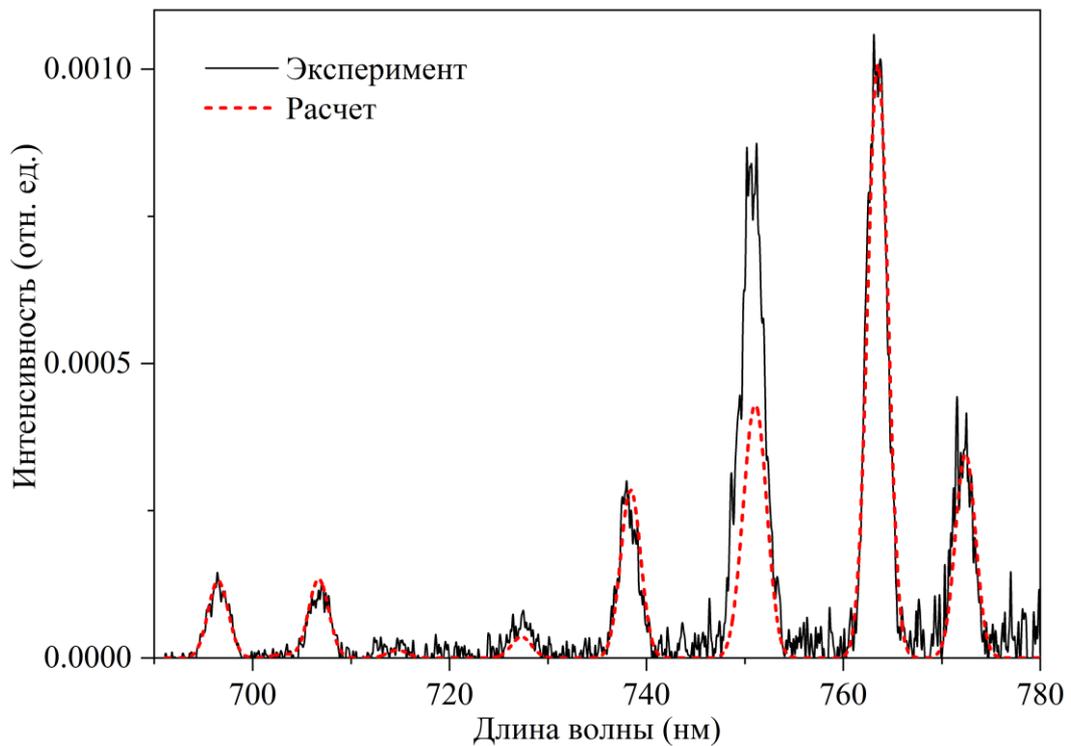


Рисунок 3.45 – Экспериментальный (сплошная линия) и расчетный при $T=6500$ К (точечная линия) спектры, линий атома Ar рассчитанный в приближении гауссовой аппаратной формы с полушириной на полувысоте 2.4 нм. Экспериментальный спектр зарегистрирован при ТЛ сульфата церия в атмосфере Ar

Таким образом, моделируя спектр с учетом известного уширения линий, можно найти вращательную T_{rot} и колебательную T_{vib} температуры излучающего газа, минимизируя вариацией этих параметров невязку ξ между расчетным и экспериментальным спектром. Точность подобного определения температур можно оценить, рассчитав зависимость невязки от соответствующих температур и положив для неопределенности невязки в качестве оценочного характерное значение уровня шума $\delta\xi = 10\%$.

Вычисленная погрешность оказывается порядка 100 К, возможно даже, несколько завышенной (Рисунок 3.46). Полученные таким образом температуры составляют: $T_{колеб} = 3700 \pm 400$ К $T_{вращ} = 600 \pm 300$ К.

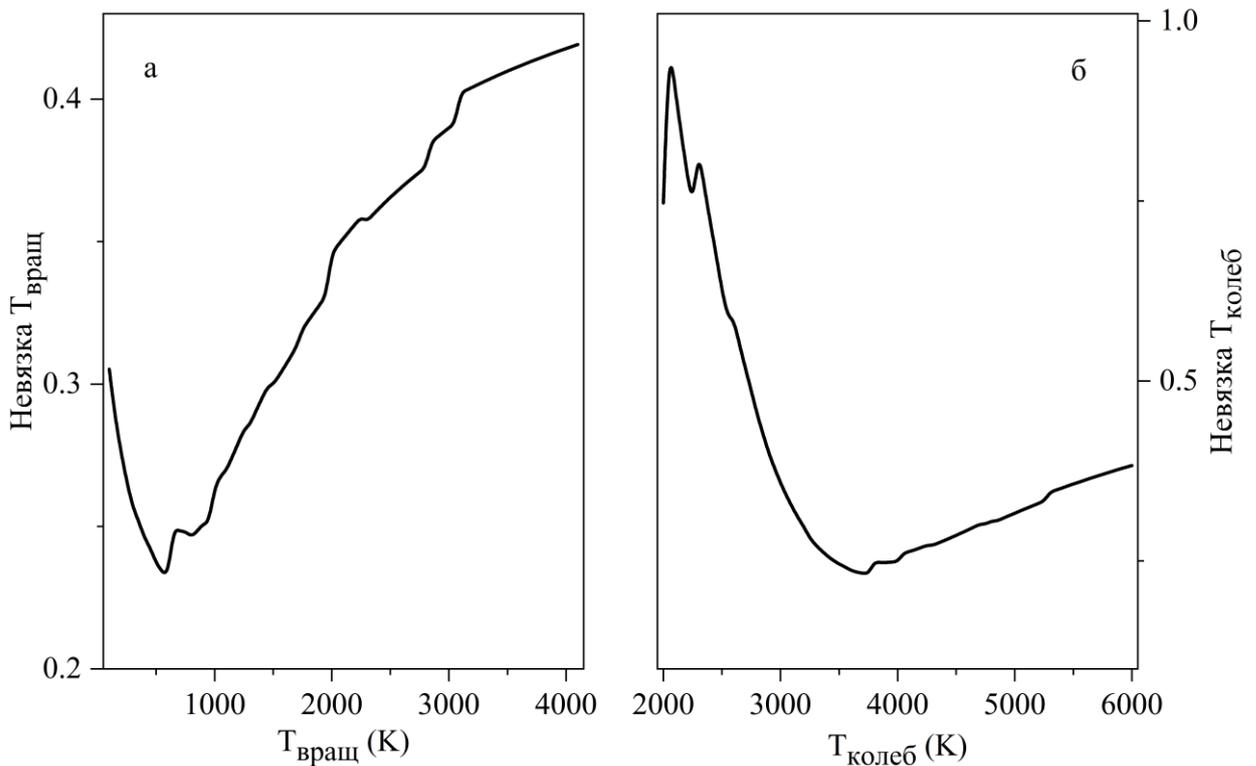


Рисунок 3.46 – Типичные графики невязки (ТЛ сульфата церия в атмосфере C_2H_2)

Однако, результаты, полученные нами при обработке спектров (Рисунок 3.47 и таблица 3.5), скорее могут выступать в качестве оценки параметров излучающей среды. 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 могло бы свидетельствовать 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 3.48).

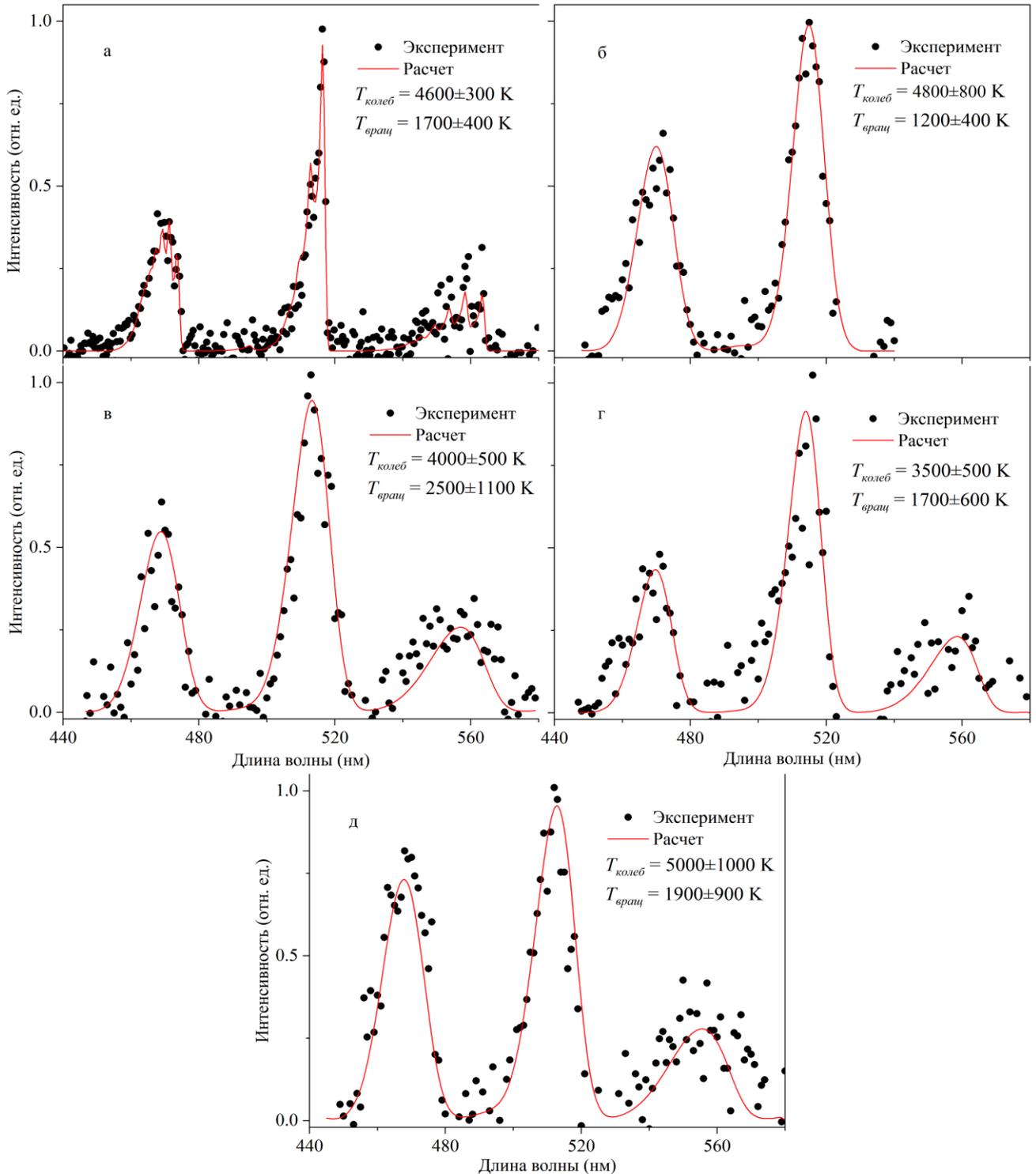


Рисунок 3.47 – Экспериментальные и расчетные спектры для полос Свана.

Экспериментальные спектры зарегистрированы при ТЛ сульфата церия в атмосфере C_2H_2 (а), C_2H_4 (б), C_2H_6 (в), C_3H_8 (г), C_4H_{10} (д)

Таблица 3.5 – Рассчитанные $T_{колеб}$ и $T_{вращ}$ для $^{*}C_2$ по экспериментальным спектрам ТЛ сульфатов лантанидов в атмосфере углеводородных газов (Рисунок 3.47)

Газ	Температура	
	$T_{колеб}$ (К)	$T_{вращ}$ (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

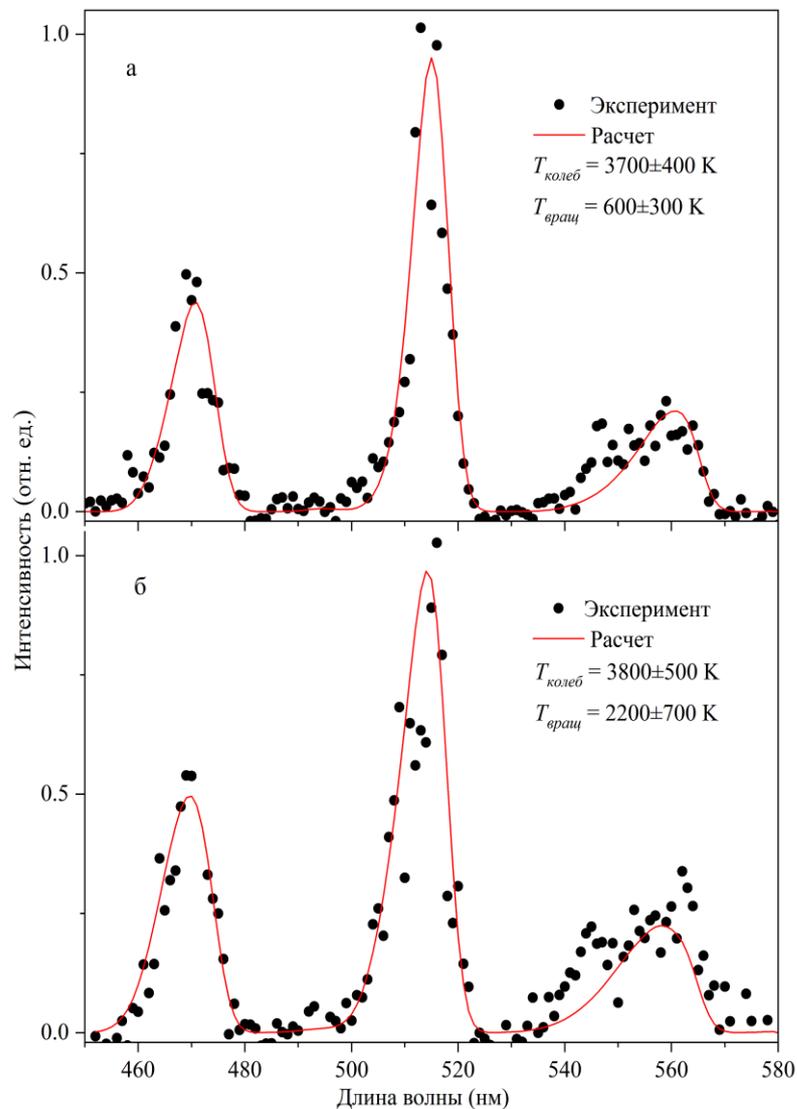


Рисунок 3.48 – Экспериментальные и расчетные спектры для полос Свана в области 450-580 нм (колебательные переходы $\Delta v = 0$ и ± 1) зарегистрированных при ТЛ сульфата церия в атмосфере C_2H_2 в ходе последовательной серии экспериментов, интервал между (а) и (б) 35 минут. $\Delta\lambda = 5$ нм

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.

Таким образом, путем моделирования по экспериментальным спектрам полос *C_2 (Свана) были рассчитаны и оценены некоторые характеристики излучающей среды. Рассчитанные для разных углеводородных газов колебательные температуры $T_{колеб} \sim 4000-5000$ К превышают вращательные $T_{вращ} < 3000$ К. Это указывает на то, что рабочая среда представляет собой неравновесную плазму, в которой возбуждение *C_2 происходит в результате электронного удара. Кроме того, предположено, что возможно возбуждение и за счет столкновении с тяжелыми частицами, например молекулами горячего газа как следствие нагрева газа в серии последовательных экспериментов.

3.3.6 Триболоминесценция неорганических солей церия, европия и тербия в смеси He, Ne, Ar, Xe, Kr с O₂ и углеводородными газами

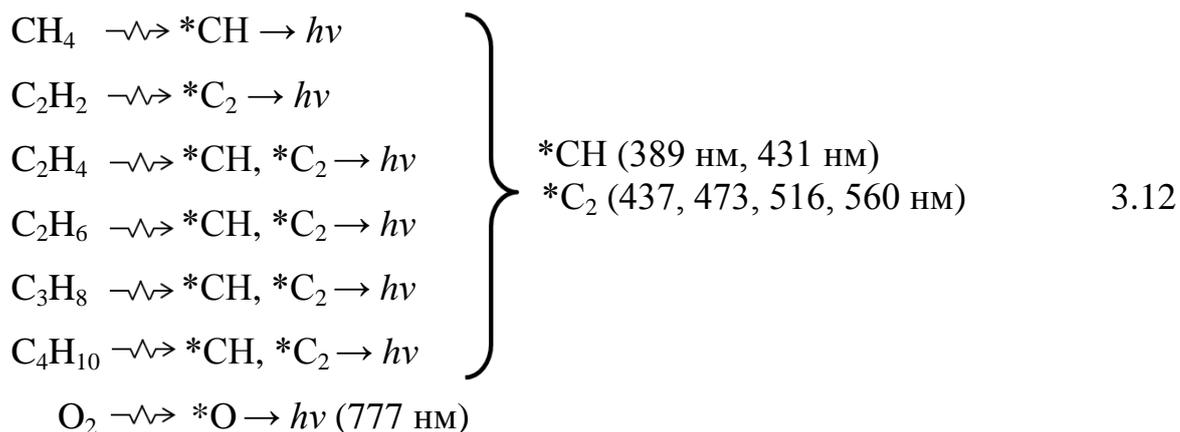
Отметим, что независимо от вида кристалла и его состава, при ТЛ на воздухе газофазная компонента спектра свечения содержит только линии в ультрафиолетовой области (290-450 нм), совпадающие с линиями *N_2 , наблюдаемыми в электрическом разряде в атмосфере молекулярного азота. Данные факты позволили заключить, что основным источником возбуждения N_2 при ТЛ являются разряды, возникающие между разноименно заряженными стенками трещин или поверхностями кристаллов вследствие их электризации в ходе деструкции. Очевидно, такой механизм возбуждения характерен и для других газов, присутствующих в окружающей кристаллы атмосфере, или

намеренно введенных в нее. Выше нами была показана возможность регистрации в спектрах ТЛ дополнительных газофазных эмиттеров, например, радикалов OH, OD, CH, C₂ и атома O, как продуктов механохимических реакций разложения кристаллизационной воды, углеводородных газов и молекулярного кислорода, протекающих в процессе деструкции кристаллогидратов. Описанные результаты, в основном ограничились констатацией активирующего или тушащего действия отдельных газов на азотную и твердотельную люминесценцию солей лантанидов во время ТЛ. Между тем, 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 триболоминесценции кристаллогидратов солей лантанидов во время напуска в рабочую ячейку бинарных смесей углеводородных газов и молекулярного кислорода 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.

Перед началом исследований в атмосфере смесей газов были проведены предварительные эксперименты по ТЛ солей лантанидов во время напуска в рабочую ячейку индивидуальных газов. Так, в атмосфере одноатомных благородных (He, Ne, Ar, Kr, Xe) газов в спектре ТЛ регистрируются линии атомов этих газов [395, 546, 552]. Во время продувки молекулярным кислородом и углеводородными газами в спектре ТЛ наблюдается свечение атома O и *CH/*C₂ – светоизлучающих продуктов механохимического разложения O₂ и C_xH_y (см. разделы 3.3.3 и 3.3.4). Вероятней всего, образование этих светоизлучающих продуктов происходит по следующим реакциям (3.12)

Также эти газы во время ТЛ подавляют свечение молекулярного азота, но на люминесценцию ионов лантанидов не влияют. Оказалось, что аналогичное тушение имеет место и для благородных газов. Тем не менее, в спектре ТЛ при деструкции сульфатов тербия и церия в атмосфере смесей благородных и углеводородных газов при определенных соотношениях, а именно, при

содержании углеводородного газа 1-2 объемных %, наблюдается присутствие достаточно интенсивных твердотельной и газовой компонент спектра ТЛ (рис. 3.49), то есть совместное свечение иона лантанида, атомов благородных газов, светоизлучающих продуктов разложения углеводородных газов (СН и С₂) и кристаллизационной воды (ОН радикал), а также линий молекулярного азота [552].



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 3.50) 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 в плазме благородных газов, при добавлении различных молекулярных газов, хорошо известный эффект. В частности, подавление свечения атома аргона метаном и ацетиленом наблюдали в работах [347, 599, 600]. Это тушение люминесценции обусловлено резонансным переносом энергии с возбужденных атомов Ar на молекулы CH₄ и C₂H₂. Авторами также было отмечена другая особенность, которая наблюдается в плазме смесей Ar/CH₄ и Ar/C₂H₂, а именно, зависимость интенсивности полос СН и С₂ от содержания углеводородного газа в аргоне.

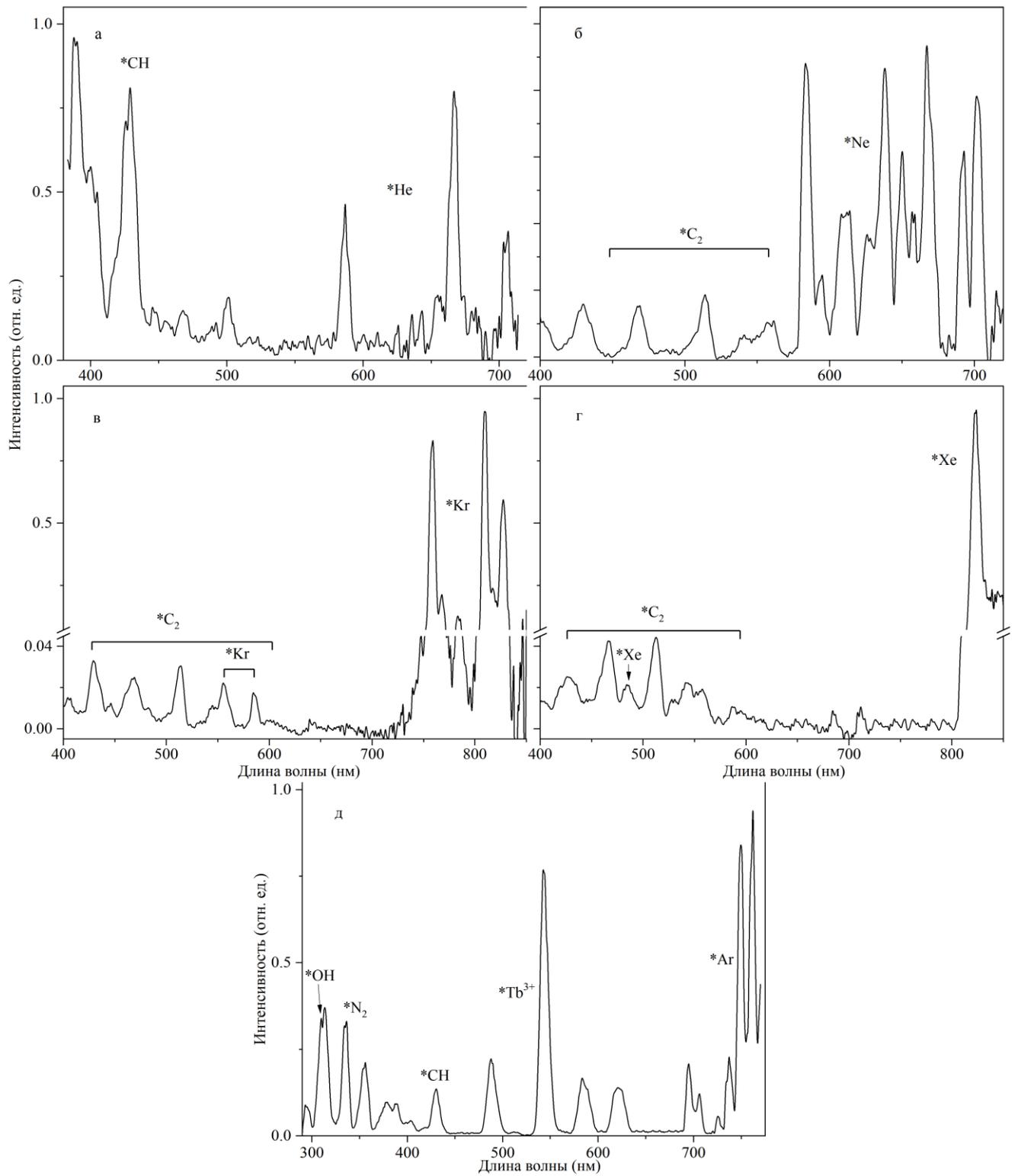


Рисунок 3.49 – Спектры ТЛ кристаллов $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при напуске смеси: а) Ne/CH_4 (50:1), б) $\text{Ne}/\text{C}_2\text{H}_2$ (50:1), в) $\text{Kr}/\text{C}_2\text{H}_2$ (50:1), г) $\text{Xe}/\text{C}_2\text{H}_2$ (50:1), д) спектр ТЛ кристаллов $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при напуске смеси Ar/CH_4 (80:1). $\Delta\lambda=5$ нм

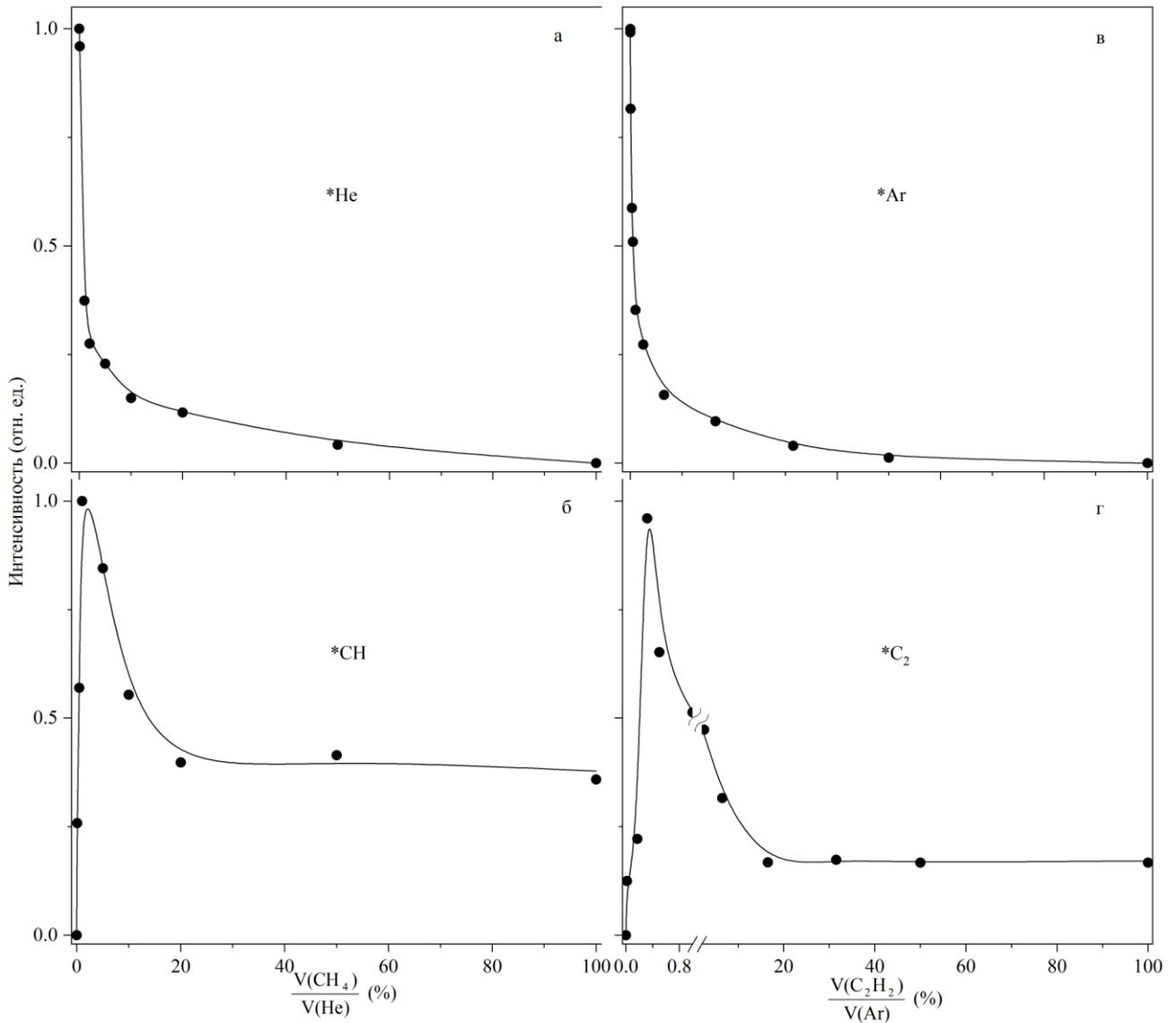


Рисунок 3.50 – Зависимости интенсивностей свечения *He (а), *CH (б), *Ar (в) и C_2^* (г) от содержания метана и ацетилена в смеси CH_4/He (а, б) и C_2H_2/Ar (в, г) во время ТЛ сульфата церия

В случае ТЛ также наблюдается подобная тенденция, а именно интенсивность полос основных светоизлучающих продуктов механохимического разложения метана и ацетилена (CH и C_2) остается практически неизменной в диапазоне от 15 до 100 объемных % содержания углеводородного газа в смеси (Рисунок 3.50). В то же время, при уменьшении содержания углеводородного газа менее 15 %, наблюдается значительный рост интенсивности полос *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 солей лантанидов в атмосфере смесей этих газов регистрируются *CH и *C_2 составляют $10^{-1} - 10^{-3} \%$.

Подобное действие оказывает также молекулярный кислород, который полностью подавляет люминесценцию N_2 , в спектрах ТЛ в ИК области регистрируется свечение атома кислорода [394]. В смесях благородный газ/ O_2 , наблюдается совместное свечение атома кислорода и благородного газа. На рисунке 3.51а приведены спектры ТЛ $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ в области 700-750 нм при продувке рабочей ячейки смесью молекулярного кислорода с криптоном в соотношении 1 к 1. В ИК области спектра ТЛ регистрируются линии атома Kr (~760 нм) и атома O (~777 нм). Тушение линий атомов благородного газа кислородом, также как и углеводородными газами, происходит при постепенном увеличении концентрации O_2 в смеси (Рисунок 3.51б).

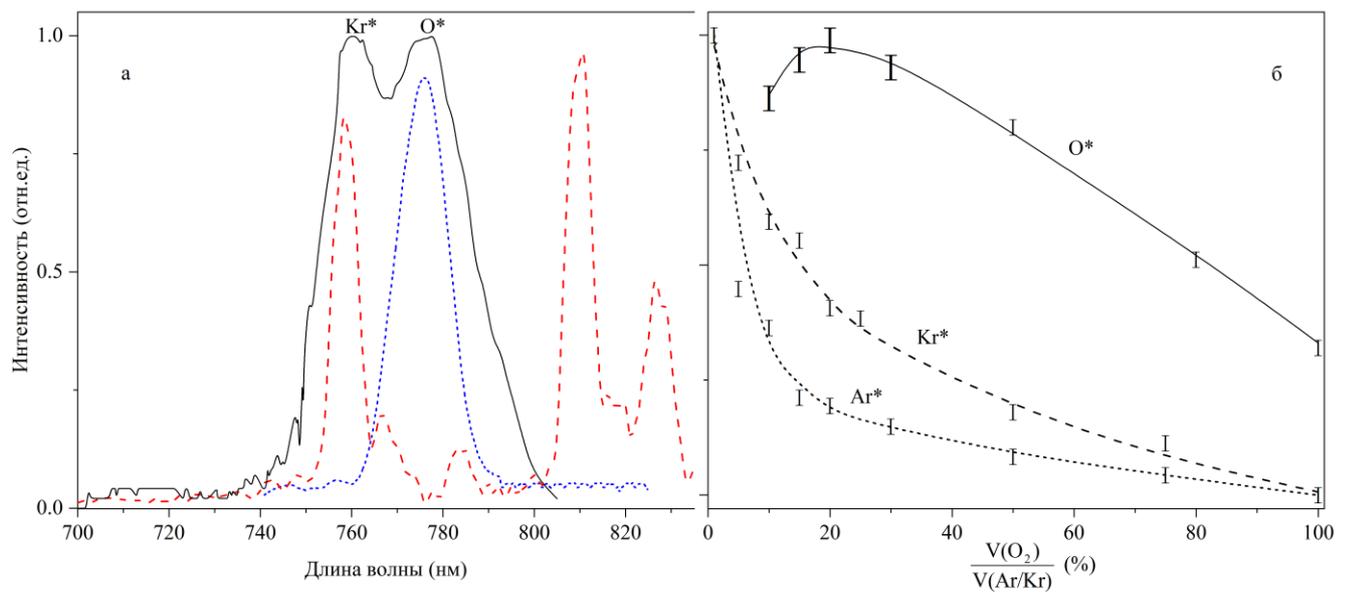


Рисунок 3.51 – а) Спектры ТЛ $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ в ИК области при напуске O_2 (точечная линия), Kr (пунктирная линия) и смеси O_2/Kr (сплошная линия). б)

Зависимости интенсивностей свечения Ar^* , Kr^* и O^* от содержания молекулярного кислорода в смеси O_2/Ar и O_2/Kr во время ТЛ сульфата церия

Напротив интенсивность линии атома O немного увеличивается при небольших концентрациях O_2 в смеси, постепенное увеличение его количества в смеси приводит к монотонному спаду свечения O. Максимальная интенсивность

люминесценции атома кислорода достигается при ~25 объемных % содержания молекулярного кислорода в благородном газе [394].

Тушение свечения атома Ar некоторыми газами, в том числе молекулярным кислородом, было описано в [347, 599, 601]. Подавление свечения может происходить в результате переноса энергии от возбужденных атомов аргона на молекулы кислорода.

С другой стороны, так как решающую роль в возникновении свечения при механодеструкции играют процессы, связанные с электризацией и возникновением сильных локальных электрических полей [88, 242, 243, 305, 555, 602], особенно для газовой компоненты спектра ТЛ, которая практически совпадает со спектрами разрядов в атмосфере газов, можно предположить, что одной из причин роста интенсивностей линий O, CN и C₂ является достижение оптимальных значений содержания O₂ или углеводородного газа в благородном газе. При этих составах смесей, вероятно, имеет место наиболее эффективное накопление электрических зарядов во время механического воздействия на кристаллы солей лантанидов, возможно, стабильное поддержание газового разряда, а также снижение пробивного напряжения. Как следствие, это ведет к увеличению вероятности последующего электрического пробоя в микротрещинах, и соответственно, к росту интенсивностей свечения O, CN и C₂ [394]. Например, в работах [603, 604] были рассмотрены различные электрофизические особенности разрядов в смесях метана и ацетилена с аргоном. Было обнаружено, что в смеси Ar/C₂H₂ при уменьшении концентрации ацетилена наблюдается очень низкое пробивное напряжение (~ 140 В) [604]. Данное пробивное напряжение существенно ниже минимального напряжения пробоя в аргоне (≥ 200 В [152, 605]) и ацетилене (≥ 430 В [606]). Эти факты указывают на наличие в смесях эффекта Пеннинга [607, 608]. Подобные результаты также получены в [603], где было исследовано напряжение пробоя CH₄/Ar в зависимости от концентрации Ar. Показано, что пробивное напряжение CH₄/Ar уменьшилось с 510 В до 370 В с увеличением концентрации Ar от 0% до 83%. Помимо снижения пробивного напряжения, возбужденные атомы благородных

газов также могут ускорять диссоциацию углеводородных газов, за счет переноса энергии с высоколежащих уровней возбужденного состояния атомов благородных газов на молекулу углеводородного газа [609, 610]. К тому же, в работах [347, 599, 600, 609] показали, что в плазме смеси аргона с метаном при достижении энергии, необходимой для полной диссоциации метана, возникающие радикалы CH_x ($x=1, 2, 3$) сталкиваются с последующим образованием C_2H_x . В спектре наблюдается люминесценция $^*\text{C}_2$. Интенсивность свечения $^*\text{C}_2$ при этом сильно зависит от количества метана в смеси с аргоном. Очевидно, отсутствие в спектрах ТЛ полос $^*\text{C}_2$, по-видимому, связано с тем, что энергия заряженных частиц, создаваемых разрядами во время механического воздействия на кристаллогидраты солей лантанидов (см. раздел 3.3.4) в атмосфере смесей благородного газа с метаном, не достаточна для полной диссоциации метана и последующей генерации C_2H_x .

Таким образом, при ТЛ кристаллогидратов солей лантанидов, во время напуска бинарной смеси кислорода, 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 продуктов механохимического разложения кристаллогидратов, молекулярного кислорода и углеводородных газов: O , C_2 , CH и OH радикалов. Показано, что увеличение содержания O_2 или C_xH_y в смеси приводит к тушению свечения атомов благородных газов. К тому же, например, при концентрациях от 0% до 15% CH_4 или C_2H_2 в благородном газе наблюдается сильная зависимость интенсивностей полос $^*\text{CH}$ и $^*\text{C}_2$ от содержания углеводородного газа в благородном газе. На начальном этапе увеличение концентрации CH_4 или C_2H_2 в благородном газе приводит к росту интенсивностей полос $^*\text{CH}$ или $^*\text{C}_2$, которые достигают максимума при 3 объемных % для метана и 0.5% для ацетилена. Далее наблюдается спад интенсивностей $^*\text{CH}$ и $^*\text{C}_2$ до ~15% содержания CH_4 или C_2H_2 в благородном газе после чего, их интенсивности практически не меняются до 100% содержания метана и ацетилена [552]. Наблюдаемый рост интенсивностей свечения продуктов механохимического разложения газов, по-видимому, связан с влиянием смеси этих газов на

электрофизические свойства газовой среды, в которой происходит ТЛ солей лантанидов. А именно, 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 в микротрещинах, и соответственно, наблюдается рост интенсивностей люминесценции.

3.4 Сонотриболюминесценция органических и неорганических суспензий

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 сонолюминесценции, которые подробно описаны, например, в некоторых обзорах [309, 310, 316, 611, 612].

В литературном обзоре был приведен ряд работ, посвященных обнаруженной новой разновидности световых явлений при сонолизе жидкостных систем, а именно, триболюминесценции суспензий [311, 318, 319]. В этих работах 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 спектре ТЛ суспензий зарегистрированы атомные и молекулярные линии, которые обычно не наблюдаются при простой механической активации кристаллов в процессе триболюминесценции [404, 613, 614]. Так как данное направление является достаточно новым, систематического исследования триболюминесценции суспензий твердых веществ в широком круге жидкостей, не проводилось. Между тем, знания в этой области представляют несомненный интерес для разработки новых химико-

технологических процессов. Использование спектроскопических данных для анализа специфического соно- и механовоздействия на суспензии в углеводородах позволит, например, вести непосредственный контроль образования продуктов крекинга в данном процессе [613-617].

В связи с этим в данном разделе приведены результаты полученные в ходе исследования триболюминесценции, возникающей при ультразвуковом воздействии на органические и неорганические суспензии, обозначенной нами как сонотриболюминесценция (СТЛ), для установления влияния акустического воздействия на состава эмиттеров и других закономерностей спектрально-люминесцентного распределения светового излучения в этих суспензиях.

3.4.1 Сонотриболюминесценция суспензий неорганических солей лантанидов в алканах

В настоящее время ультразвук достаточно широко применяется в промышленных технологиях. Особенно возрастает интерес к применению ультразвукам в процессах нефтепереработки, а именно для изменения химического состава нефтепродуктов и анализа их физико-химических характеристик [618, 619]. В [335]. например, сообщали, что при сонолизе некоторых углеводородных растворителей образуются газообразные продукты, которые легко регистрируются в спектре сонолюминесценции.

В связи с этим нами проведены исследования по ультразвуковой обработке суспензий кристаллов с регистрацией свечения во время такого воздействия - сонотриболюминесценции суспензий неорганических солей лантанидов в некоторых углеводородах (от пентана до гексадекана и перфтордекалина) в атмосфере различных газов (He, Ne, Ar, CH₄, C₂H₂, C₂H₄) [614, 620]. Использование суспензий как было описано выше, обусловлено тем, что во время сонолиза высокие скорости столкновений кристаллов в углеводородах могут приводить к активации процесса ТЛ, а также к образованию ювенильных поверхностей кристаллов, обладающих хорошими адсорбционными свойствами и

каталитической активностью [564, 565]. На этих поверхностях может происходить эффективное превращение органических веществ [565, 614].

На воздухе, т. е. без насыщения суспензии благородным газом, во время СТЛ кристаллов сульфатов лантанидов в низших алканах регистрируется только твердотельная компонента спектра СТЛ (свечение кристалла) линии молекулярного азота отсутствуют [614]. Данный факт связан с низким давлением пара жидкостей, что детально описано в работе [311]. В тоже время в растворителях с высоким давлением насыщенного пара, например $C_{10}F_{18}$, $C_{11}H_{24}$, $C_{12}H_{26}$ (Рисунок 3.52) регистрируются как газовая (свечение N_2), так и твердотельная (свечение иона Ln^{3+}) компонента спектра СТЛ, которая совпадает со спектром ТЛ этих солей. Однако интенсивность газовой компоненты и здесь не сильно превышает интенсивность твердотельной компоненты спектра. Поэтому, несмотря на условное сравнение спектров, необходимо отметить, что эффект многократного роста интенсивности азотной компоненты при СТЛ (до 1000 раз) по сравнению с обычной ТЛ, наблюдаемый для суспензий органических кристаллов в алканах [318, 319], для суспензий сульфатов лантанидов не характерен [392]. Барботирование суспензий благородным газом Ar под небольшим давлением сильно повлияло на газовую компоненту СТЛ (Рисунок 3.52). В спектре СТЛ суспензий сульфатов лантанидов регистрируются интенсивные линии атома аргона, а также новые светоизлучающие продукты механохимического разложения органических веществ – растворителей ($C_{10}F_{18}$, $C_{11}H_{24}$, $C_{12}H_{26}$), а именно, электронно-возбужденные CH^* и C_2^* . Наиболее интенсивные линии C_2^* регистрируются при сонолизе суспензии сульфатов лантанидов в $C_{10}F_{18}$ (Рисунок 3.52а). В свою очередь, в УФ области спектра СТЛ наблюдается также интенсивная полоса, соответствующая излучению возбужденного радикала ОН с максимумом около 310 нм (Рисунок 3.52а, б), который возникает в результате разложения кристаллизационной воды из кристаллогидратов сульфатов лантанидов в атмосфере аргона.

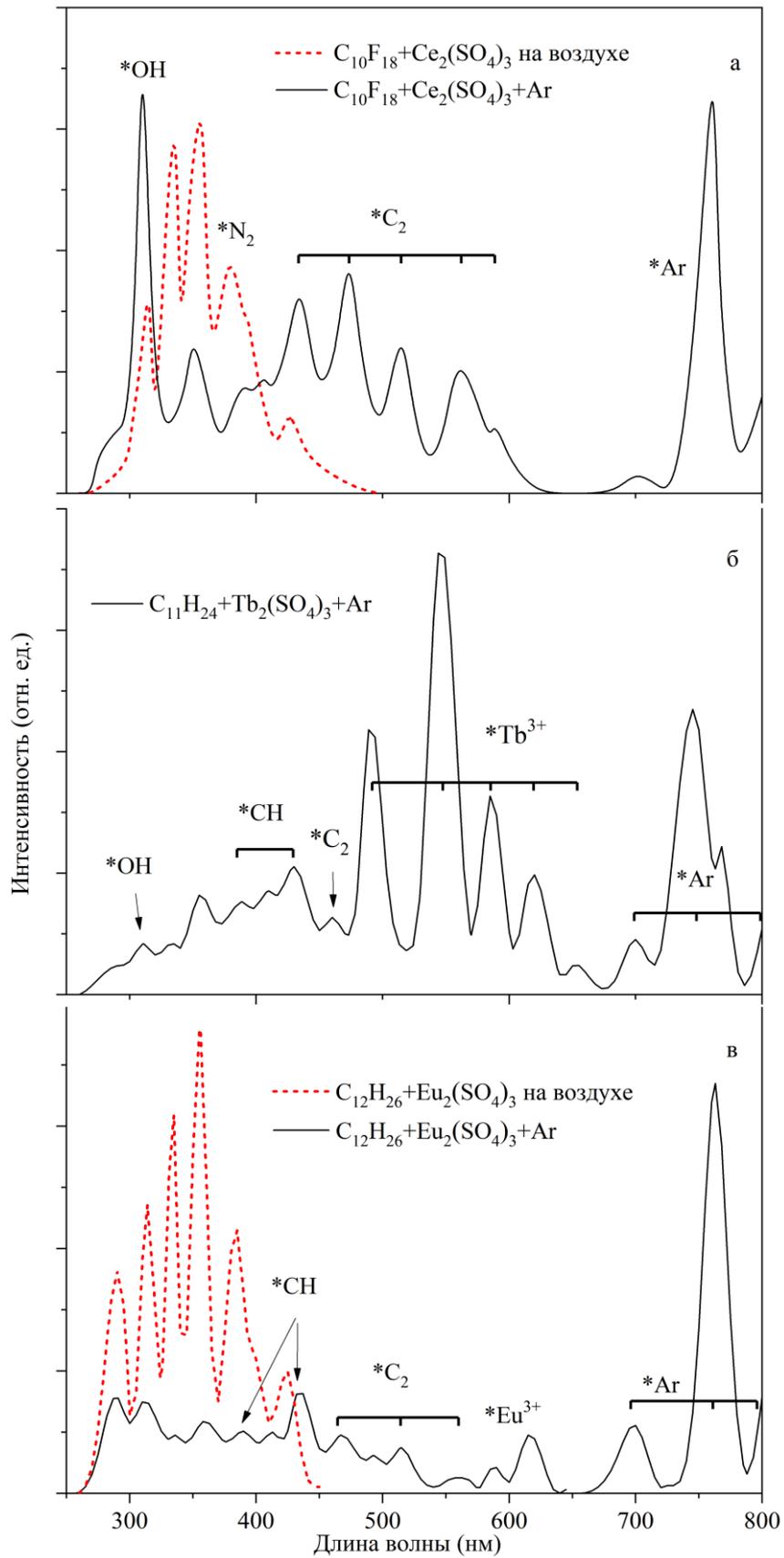


Рисунок 3.52 – Спектры СТЛ суспензий в атмосфере Ar: а) $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ б) $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ в) $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. УЗ 22 кГц, мощность 20 Вт, $\Delta\lambda = 10$ нм

Барботаж суспензий некоторыми многоатомными газами (O_2 и SF_6) приводит к подавлению свечения молекулярного азота, гексафторид серы также тушит возбужденные ионы Ln^{3+} [614]. Эти газы подобным образом влияли на классическую ТЛ солей лантанидов (см. раздел 3.3). Однако в отличие от ТЛ, при переходе на высшие алканы (декан, додекан, гексадекан) в спектрах СТЛ суспензий подавление свечения проходит со временем, например, продувка гексафторидом серы суспензии в $C_{16}H_{34}$ в течение 10 мин и вовсе полностью не подавляет люминесценцию иона лантанида (Рисунок 3.53).

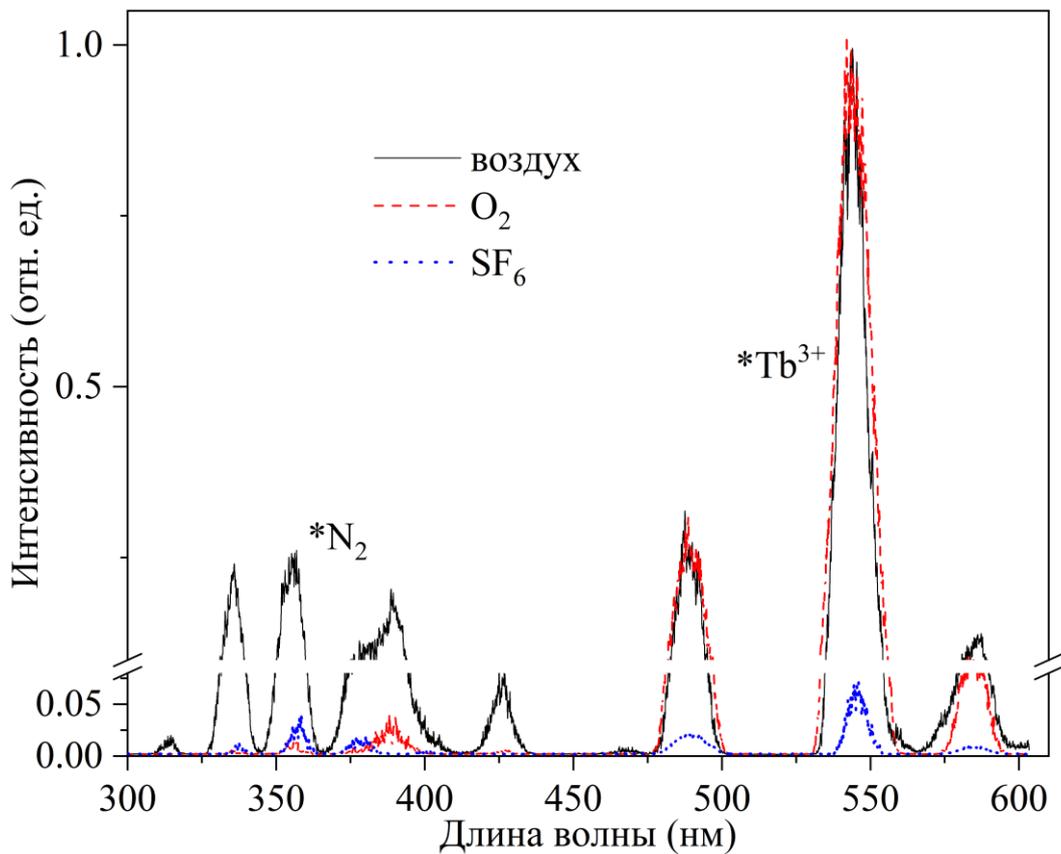


Рисунок 3.53 – Спектр СТЛ суспензии $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ в гексадекане на воздухе (сплошная линия) и при барботировании суспензии, кислородом (пунктирная линия) и гексафторидом серы (точечная линия). УЗ 22 кГц, мощность 20 Вт,

$$\Delta\lambda = 8 \text{ нм}$$

По-видимому, данный эффект связан с давлением насыщенного пара (подробнее описано в следующих разделах и в [311]), а также с растворимостью газов в различных алканах. Однако, очевидно, что механизмы активации и

тушения ТЛ и СТЛ суспензий кристаллов идентичны и связаны с изменениями электрофизических свойств среды в ходе механовоздействия на твердотельные материалы [243, 305, 602]. Баботаж многоатомными газами (O_2 и SF_6), в отличие от благородных газов, приводит к снижению эффективного заряда в кристаллическом слое, соответственно в нем уменьшается вероятность электрического пробоя и напряженность электрического поля – основного источника электролюминесцентного возбуждения ТЛ и СТЛ.

Выше мы отмечали, что сонолиз способствует диссоциации молекул растворителя и может приводить к образованию газообразных продуктов [335]. Образующиеся светоизлучающие продукты механохимических реакций разложения растворителей (электронно-возбужденные $*CH$ и $*C_2$) в этой системе достаточно легко регистрируются в спектрах СТЛ суспензий (Рисунок 3.52). В связи с этим нами был проведен хроматографический анализ возможных продуктов сонотриболиза некоторых исследованных углеводородов. Отметим, что визуально, после ультразвукового воздействия на суспензии в течение 3-5 ч. цвет раствора сильно меняется. В большинстве случаев, например для чистых алканов, прозрачный раствор (аликвота после осаждения кристаллов суспензии) после сонолиза приобретает заметный желтый оттенок, эти изменения также регистрируются в спектрах поглощения. На рисунке 3.54 приведены хроматограммы $C_{16}H_{34}$ после ультразвуковой обработки (при 22 кГц) суспензии сульфата тербия в данном углеводороде в течение 4 ч. По хроматограммам были идентифицированы основные продукты разложения, в основном продукты гомологического ряда углеводородов от C_8 до C_{15} и их изомеров. Также было выявлено, что в ходе сонотриболиза, увеличение частоты ультразвука (до 44 кГц) приводит к росту выхода этих продуктов практически в 2 раза (Рисунок 3.54б). Методом газовой хроматографии были проанализированы также отобранные во время УЗ обработки суспензии кристаллов газообразные продукты механохимических реакций. Здесь на хроматограммах регистрируются пики, свидетельствующие об образовании углеводородных газов C_2 - C_5 (этан, этилен, ацетилен, пропан, бутан).

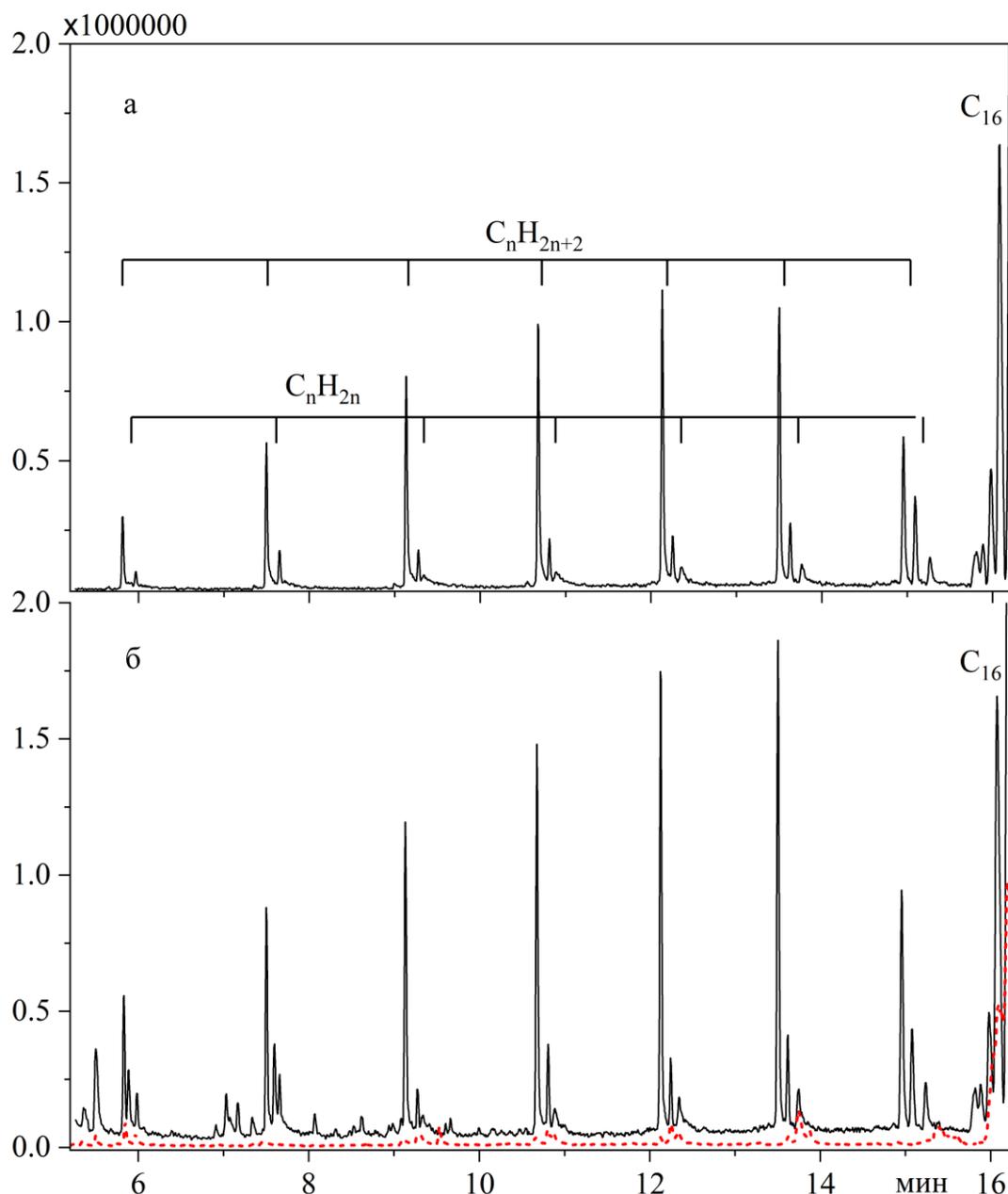


Рисунок 3.54 – Хроматограммы: а) алиquotы суспензий в гексадекане после 4 ч ультразвуковой обработки при частоте 22 кГц; б) при 44 кГц (сплошная линия) и чистого гексадекана (точечная линия). Shimadzu GC 2010

Таким образом, показано, что сонотриболиз суспензий кристаллов в углеводородах приводит к образованию продуктов сонохимических реакций, некоторые из них, такие как CH/C_2 , светоизлучающие и регистрируются в спектрах сонотриболюминесценции суспензий. Радикальные продукты взаимодействуют друг с другом с образованием соответствующих соединений низкотемпературного крекинга.

3.4.2 Сонотриболюминесценция суспензий кристаллов сульфатов лантанидов в ароматических углеводородах

Выше нами было отмечено, что до настоящего времени исследование СТЛ суспензий твердых веществ [311] была проведено для суспензий лишь в некоторых органических растворителях. В данном разделе изучена сонотриболюминесценция суспензий кристаллогидратов сульфатов лантанидов в ароматических углеводородах (бензол, толуол, п-ксилол) для установления влияния ультразвукового воздействия на состав эмиттеров и других закономерности спектрально-люминесцентного распределения светового излучения в этих суспензиях.

При сонотриболизе суспензий сульфата тербия в ароматических углеводородах (C_6H_6 , C_7H_8 , C_8H_{10}) в спектрах СТЛ практически не регистрируется свечение молекул N_2 (Рисунок 3.55) [616]. В то же время, интенсивные линии молекулярного азота наблюдаются при обычной триболюминесценции на воздухе, а также при СТЛ суспензий сульфата тербия в некоторых органических растворителях (см. предыдущие разделы). Однако в работах [11, 311, 319] отмечали, что при погружении кристаллов сахара и резорцина в некоторые растворители и их растирании в этих системах, в том числе насыщенных молекулярным азотом, наблюдается снижение интенсивности линий N_2 . Авторы предположили, что уменьшение интенсивности линий молекулярного азота при растирании кристаллов в растворителях возможно по ряду причин, а именно, связано:

- с попаданием жидкости в микротрещины с последующим тушением свечения молекулярного азота в них,
- с малой растворимостью N_2 в этих жидкостях,
- а также с ослаблением механического воздействия на кристаллы в силу высокой вязкости растворителей [311].

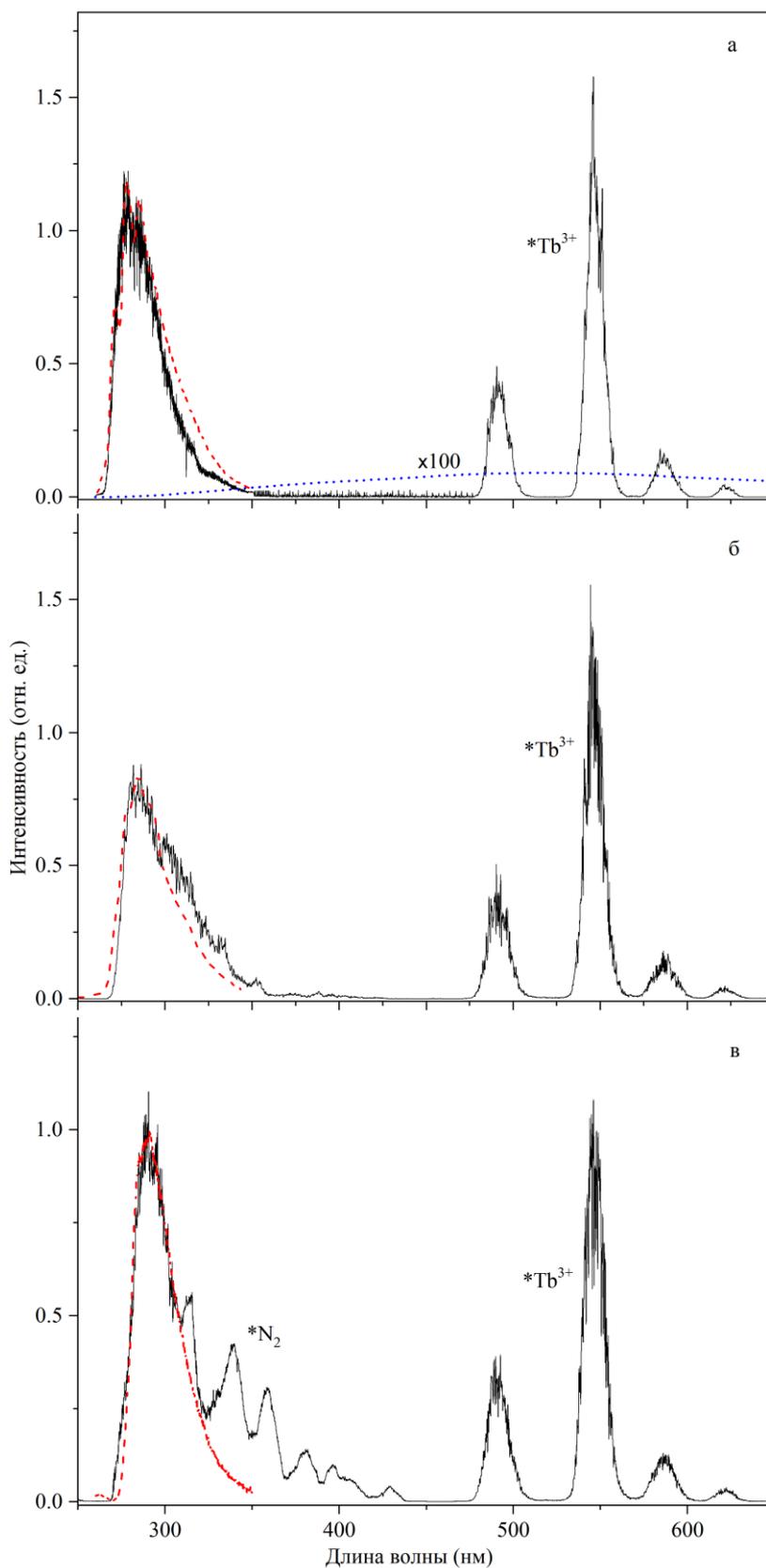


Рисунок 3.55 – Спектры: СТЛ суспензий кристаллов $Tb_2(SO_4)_3$ (сплошная линия) в бензоле (а), толуоле (б) и п-ксилоле (с); ФЛ аренов (пунктирная линия); многопузырьковая СЛ (точечная линия) бензола (а). УЗ 22 кГц, мощность 20 Вт, $\Delta\lambda = 5$ нм, λ_{exc} 250 нм

Тем не менее, при ультразвуковом воздействии на суспензию кристаллов сахарозы или резорцина, например, в додекане или гексадекане, насыщенных N_2 , интенсивность линий молекулярного азота увеличивается на порядки, до 1000 раз [311, 318]. Рост происходит в результате большого количества столкновений кристаллов с последующим их разрушением и интенсивной генерацией разрядов, ответственных за свечение при триболюминесценции [72, 88, 243, 602]. Эти разрушения можно заметить на изображениях кристаллов до и после ультразвуковой обработки суспензии сульфата тербия в течение 30 мин (Рисунок 3.56).

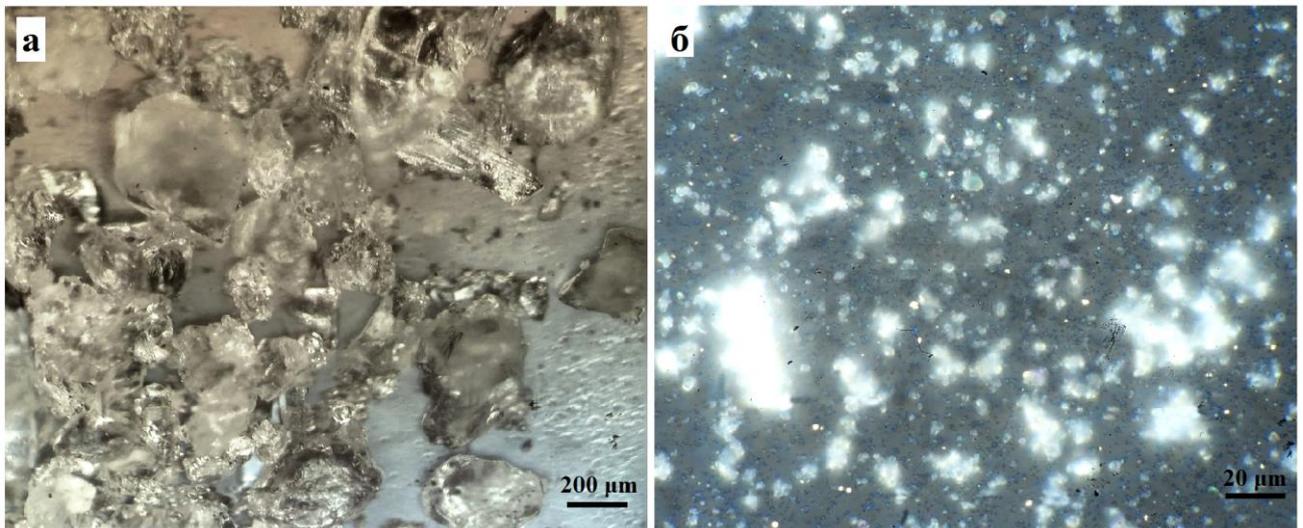


Рисунок 3.56 – Изображение кристаллов до (а) и после (б) ультразвуковой обработки (30 мин) суспензий сульфата тербия в бензоле

На изображениях видно, что ультразвуковое воздействие приводит к сильному разрушению и дроблению кристаллов. Это увеличивает количество активной поверхности, дефектов кристаллов и микротрещин, участвующих в процессе возбуждения люминесценции. Так, во время ультразвукового воздействия скорости столкновения кристаллов между собой, со стенками реактора, а также с волноводом, могут достигать >100 м/с по сравнению с обычным механическим воздействием (~ 0.1 м/с) [311, 318]. Авторы данных работ обратили внимание также на то, что интенсивность люминесценции различных газов в этих системах сильно зависела от давления паров жидкостей, в которых проводили

сонотриболлюминесценцию суспензий кристаллов. В то же время жидкости с различным давлением паров не оказывали сильного влияния на интенсивность свечения самих кристаллов. Было показано, что интенсивность линий He и N₂ убывает при переходе от гексадекана (давление насыщенного пара ≤ 0.001 торр при T=293 К [621]) к додекану (давление насыщенного пара ~ 0.1 торр при T=293 К [621]). Практически полное отсутствие люминесценции этих газов наблюдалось в алканах от C₇ (н-гептан) до C₁₀ (н-декан), давление насыщенных паров при T=293 К для них соответственно составляет ~ 35 и 1 торр [621]. На основе этих наблюдений можно предположить, что одной из причин отсутствия свечения N₂ во время СТЛ суспензий солей лантанидов и в ароматических растворителях является высокое давление паров этих жидкостей. Для ароматических растворителей давление паров увеличивается в ряду: п-ксилол (~ 6.5 торр при T=293 К), толуол (~ 25 торр при T=293 К) и бензол (~ 65 торр при T=293 К) [622]. Действительно, как видно из рисунка 3.55в, в спектре СТЛ можно заметить малоинтенсивные узкие линии в области люминесценции молекулярного азота, лишь для суспензий кристаллов в п-ксилоле [616]. Тогда как интенсивные максимумы свечения иона Tb³⁺, совпадающие с максимумами в спектрах фотолюминесценции самих кристаллов, легко регистрируются в спектрах СТЛ суспензий сульфата тербия в бензоле, толуоле или ксилоле. Для выяснения влияния давления паров на интенсивность люминесценции N₂ были проведены эксперименты по СТЛ суспензий кристаллов сульфата тербия в ксилоле при разных температурах. Действительно, как и следовало ожидать, при повышении температуры от 279 до 315 К для бензола, от 274 до 340 К для толуола и от 288 до 360 К для п-ксилола 288 К до 360 К (давление пара увеличивается от ~ 30 до 180 торр, от ~ 7 до 180 торр и от ~ 5 до 150.5 торр соответственно [622]) во время СТЛ суспензии линии N₂ в спектре подавляются (Рисунок 3.57). Однако, несмотря на слабую люминесценцию, или полное отсутствие линий молекулярного азота, в УФ области спектра от 260 до 340 нм при СТЛ в атмосфере воздуха были зарегистрированы интенсивные полосы свечения молекул бензола с максимумом

около 280 нм, толуола и ксилола с максимумами около 285-290 нм (Рисунок 3.55) [616].

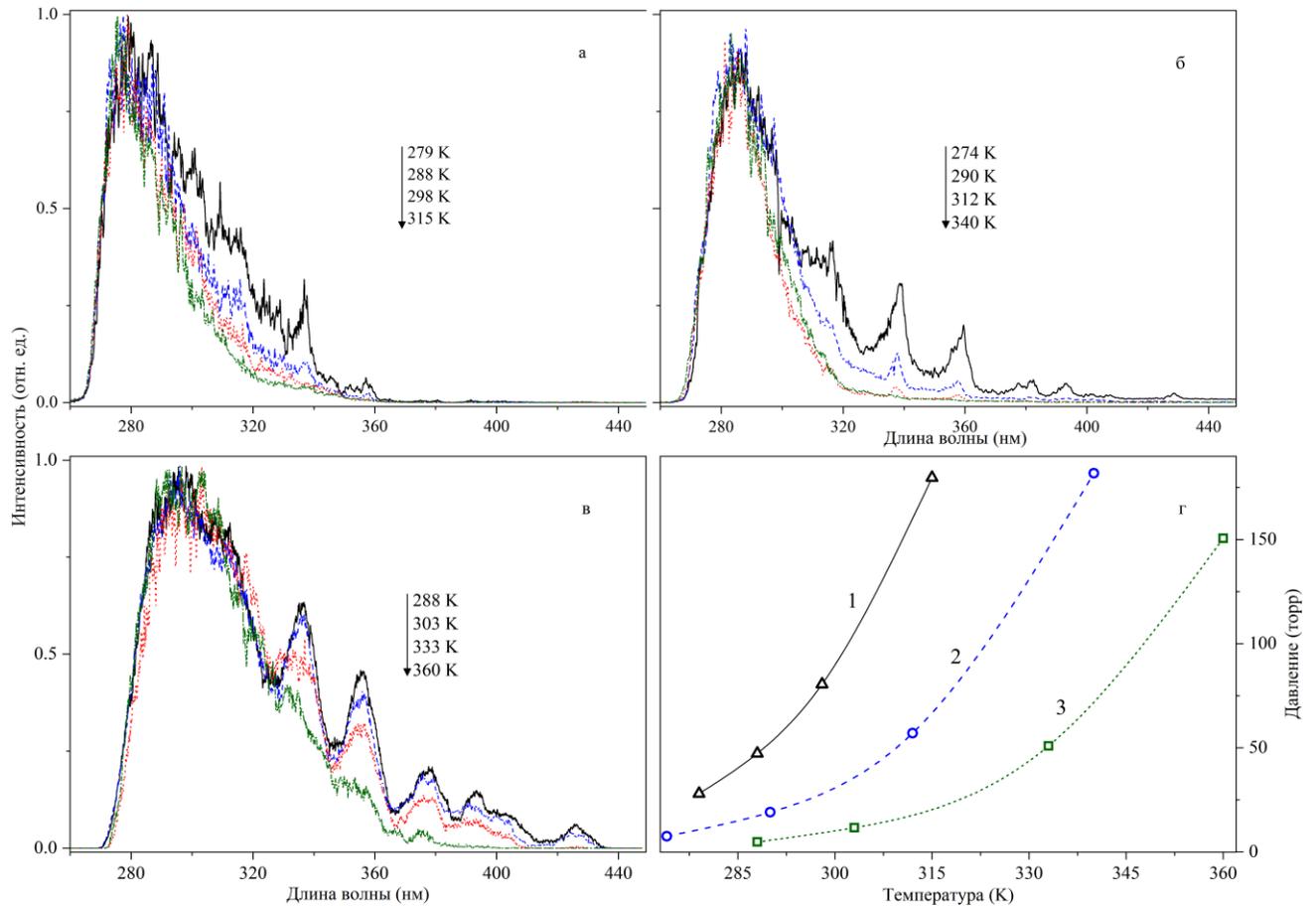


Рисунок 3.57 – Спектры СТЛ суспензий кристаллов $Tb_2(SO_4)_3$ в бензоле (а), толуоле (б) и п-ксилоле (в) зарегистрированных при разных температурах. УЗ 22 кГц, мощность 20 Вт, $\Delta\lambda = 8$ нм. г) Давление насыщенного пара для (1) бензола, (2) толуола и (3) п-ксилола при различных температурах (рассчитаны по данным [622])

Спектры СТЛ суспензий кристаллов в данной области совпадают со спектрами фотолюминесценции этих растворителей, обусловленных синглет-синглетными переходами [6, 623]. Заметим, что это первый пример наблюдения свечения молекул ароматических углеводородов при соновоздействии в таких системах. Во время традиционной многопузырьковой сонолюминесценции бензола, толуола или ксилола данные полосы не наблюдаются (Рисунок 3.58).

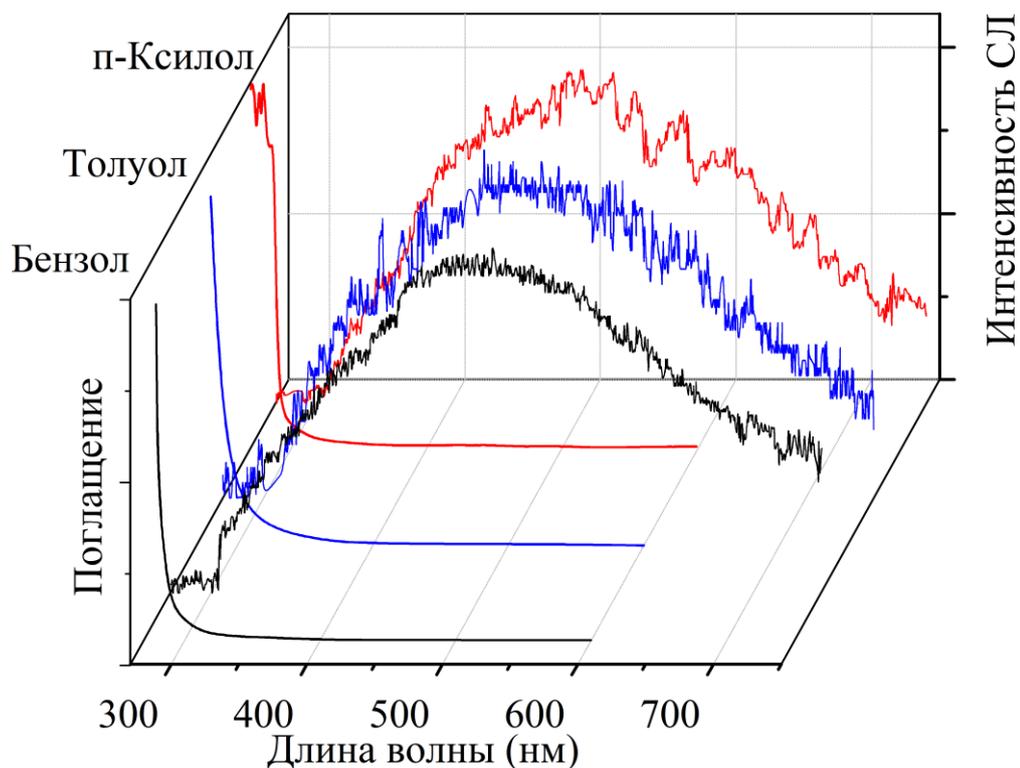


Рисунок 3.58 – Спектры поглощения ($l = 1$ см) и сонолюминесценции бензола, толуола и п-ксилола. УЗ – 22 кГц, мощность 20 Вт, $\Delta\lambda = 15$ нм

Было показано, что при соновоздействии на ароматические углеводороды свечение обусловлено в основном химическими реакциями радикальных продуктов разложения и окисления углеводородов [624] в кавитационных пузырьках. При этом интенсивность МПСЛ в этих жидкостях, регистрируемая в спектре в виде широкой полосы с максимумом 450 - 500 нм, достаточно слабая (Рисунок 3.55а). Сравнение по спектрам СТЛ и МПСЛ показывает, что интенсивность люминесценции при сонотриболизе суспензий солей лантанидов в ароматических углеводородах в $\sim 10^3$ раз интенсивнее. Поскольку молекулярные полосы ароматических углеводородов не наблюдаются при обычной МПСЛ бензола, толуола или ксилола, то их появление при СТЛ суспензий кристаллов следует связать со специфическим механовоздействием, а именно с наличием при этом воздействия электрических явлений [72, 88, 243, 602]. По-видимому, возбуждение молекул исследованных ароматических углеводородов происходит в результате бомбардировки электронами и/или другими заряженными частицами,

генерируемыми в ходе ультразвукового облучения суспензий триболоминесцентных кристаллов в этих системах при электрических разрядах.

Так как интенсивность свечения также зависит от газовой атмосферы, была исследована СТЛ суспензий солей лантанидов в аренах во время продувки суспензий различными одноатомными и многоатомными газами. Отметим, что СЛ жидкостей зависит от растворенных в ней газов [310, 316, 611, 612]. Например, благородные газы увеличивают интенсивность СЛ [309, 612], в спектрах возможна регистрация продуктов сонохимического разложения жидкостей (ОН, СН, С₂, CN и тд [309, 316, 625]). При СТЛ суспензий в алканах также обнаружено влияние газов на интенсивность и эмиттеры (см. предыдущий раздел и в [311]). Как и следовало ожидать, барботаж различными газами влияет на интенсивность свечения молекул бензола, толуола и п-ксилола [393]. Благородные газы увеличивают интенсивность свечения во время ультразвукового воздействия. Например, на рисунке 3.59 приведена зависимость общей интенсивности свечения молекул п-ксилола во время СТЛ суспензии сульфата тербия в атмосфере различных газов. Многоатомные газы, подавляющие свечение при СЛ [612, 626], действуют по разному на СТЛ суспензий. О₂ оказывает тушащее действие на СТЛ суспензии. Напротив N₂, обычно подавляющий СЛ [309, 310, 612, 626], заметно усиливает свечение молекул п-ксилола во время ультразвукового воздействия на суспензии (Рисунок 3.59). Данный факт, очевидно, связан с основными механизмами явлений, а именно для СЛ (тепловая теория свечения [1-4]), интенсивность снижается с ростом теплопроводности газов, при СТЛ суспензий, свечение возникает (аналогично ТЛ) в результате разрядных явлений (электролюминесцентный механизм [88, 242, 243, 602]). В тоже время (и это основное отличие от классической ТЛ), во время СТЛ в суспензиях необходимо учитывать растворимость газов в различных жидкостях, например, в аренах (табл. 3.6) растворимость составляет менее 0.001 мольных долей [627, 628], соответственно, в таких растворителях влияние газов незначительно (в отличие от ТЛ). Атмосфера гелия, наиболее сильно

увеличивающая интенсивность свечения при механовоздействии на кристаллы (см. раздел 3.3.1), на СТЛ суспензий влияет незначительно (Рисунок 3.59).

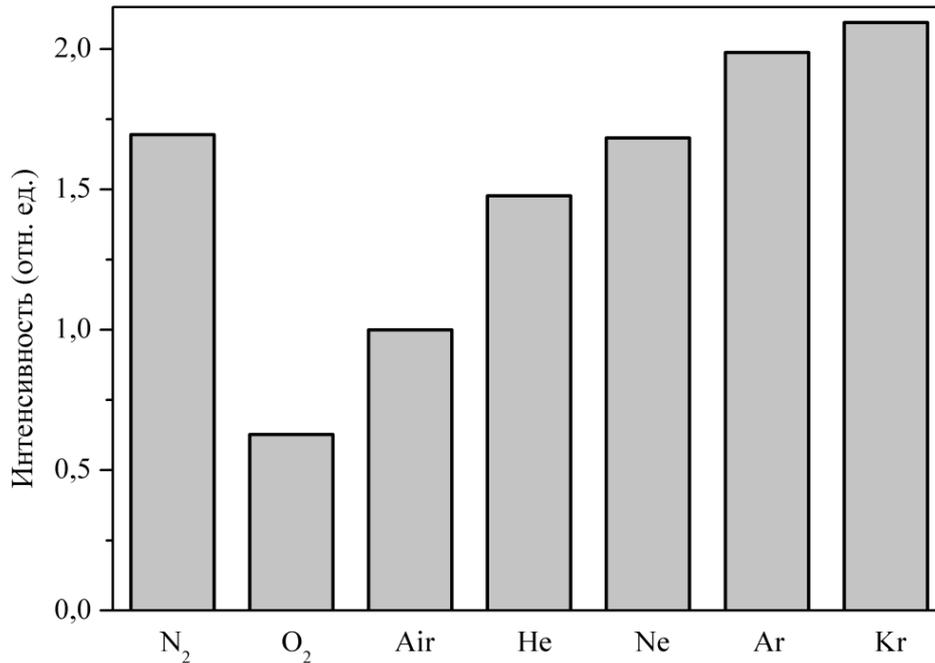


Рисунок 3.59 – Интенсивности свечения молекул п-ксилола во время ультразвукового (22 кГц) воздействия на суспензии в различной газовой атмосфере. Мощность 15 Вт, $T=295$ К

Таблица 3.6 – Растворимость газов (мольных долях x) в ксилоле при $T=298$ К и парциальном давлении газа 101.32 кПа [627, 628]

Газ, x					
O ₂	N ₂	He	Ne	Ar	Kr
$1.2 \cdot 10^{-3}$	$0.6 \cdot 10^{-3}$	$0.1 \cdot 10^{-3}$	$0.15 \cdot 10^{-3}$	$1.25 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{-3}$

По-видимому, из-за плохой растворимости газа (табл.3.6), продувка He не вытесняет растворенные из воздуха газы. В спектре СТЛ суспензий в п-ксилоле регистрируются также линии молекулярного азота, которые практически не наблюдаются в атмосфере других благородных газов. В ходе сонотрибовоздействия на суспензии барботированные Ar, в спектре СТЛ регистрируются малоинтенсивные линии CN и C₂ (продукты разложения п-ксилола) (Рисунок 3.60) [393].

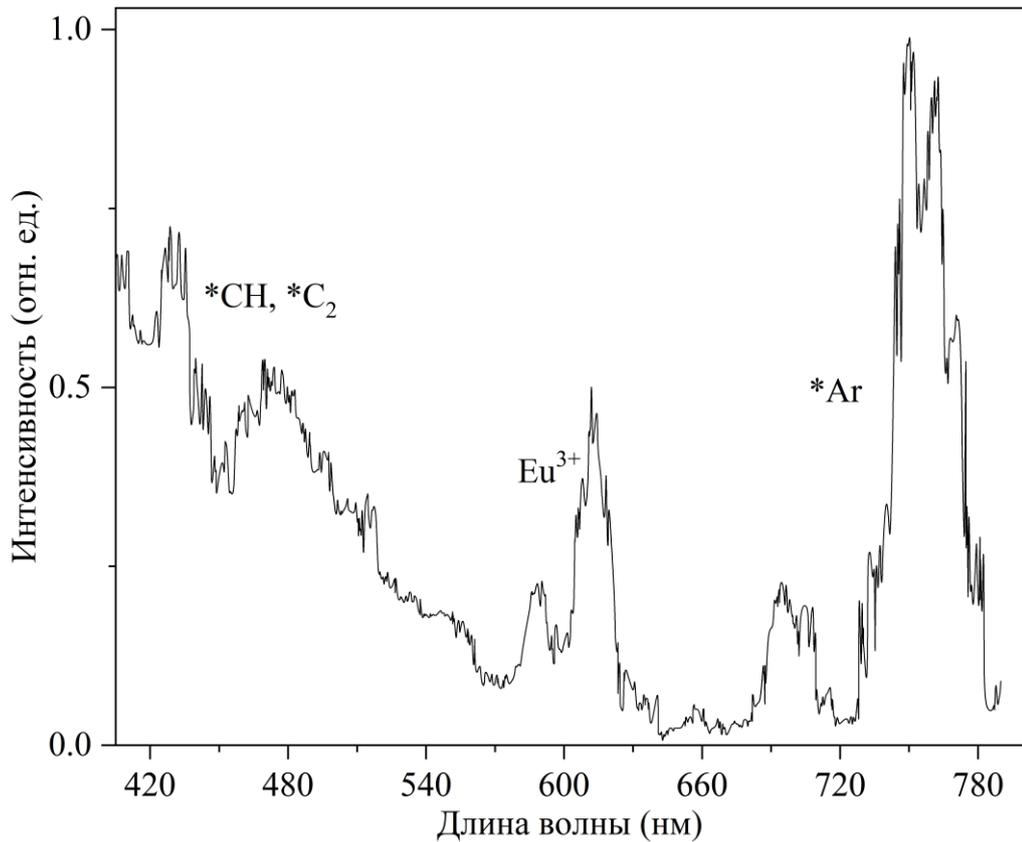


Рисунок 3.60 – Спектр СТЛ суспензии сульфата европия в п-ксилоле насыщенного Ar в области 420-780 нм. УЗ 22 кГц, мощность 15 Вт, $\Delta\lambda = 5$ нм, $T = 295$ К

Таким образом, при сонотриболоминесценции суспензий кристаллов солей лантанидов в бензоле, толуоле и п-ксилоле в УФ области спектра (260-350 нм) зарегистрированы интенсивные полосы свечения этих растворителей, совпадающие с полосами в их спектрах фотолюминесценции. Свечение иона Ln³⁺ при СТЛ суспензий практически не засвистит от замены жидкости в системе, тогда как люминесценция молекулярного азота практически полностью исчезает при сонолизе суспензий кристаллов в ароматических углеводородах с большим давлением насыщенных паров. Появление полос ароматических углеводородов при СТЛ, по-видимому, связано с возбуждением молекул бензола, толуола и п-ксилола заряженными частицами, генерируемыми при сонолизе суспензий. Ультразвуковое воздействие на суспензии, при котором образующиеся кавитационные ударные волны разгоняют и сталкивают микрочастицы с высокими скоростями, приводит к более интенсивному формированию

электрических полей и последующих разрядов с образованием заряженных частиц, и как следствие, к появлению свечения возбуждаемых ими молекул ароматических углеводородов.

3.4.3 Сцинтилляционная активация свечения суспензий сульфата тербия в бензоле, толуоле и п-ксилоле

В предыдущем разделе рассмотрено обнаружение и особенности СТЛ суспензий в ароматических углеводородах. Свечение молекул аренов, совпадающее с полосами в их спектрах флуоресценции, регистрируется в УФ области спектра (270-320 нм). Было предположено, что свечение при СТЛ обусловлено, главным образом, электризацией кристаллов и электрическими разрядами, являющихся основными источниками свечения также и для обычной триболюминесценции кристаллов [88, 147, 602]. Таким образом, генерация потоков заряженных частиц, прежде всего электронов, в этих процессах при механовоздействии, широко распространено. Например, при деструкции полимеров или отрыве липкой ленты в вакууме [629-633] удалось зарегистрировать даже рентгеновское излучение, генерируемое электронами с энергией ~ 40 кэВ. Эти факты объясняются тем, что в вакууме длина свободного пробега заряженных частиц (электронов), образующихся при механодеструкции, достаточна для их ускорения в электрических полях и последующего тормозного излучения с испусканием рентгеновских лучей. При нормальных условиях в атмосфере воздуха или других газов, заряженные частицы не успевают ускориться, претерпевая столкновения и возбуждая молекулы окружающего газа. Подобная зависимость энергии заряженных частиц/электронов (900 и более эВ для диэлектриков) от давления окружающего газа и материалов (диэлектрики, полупроводники, металлы, стекла), подвергаемых трибодеструкции, была показана в работах [286, 634].

В жидкости, во время ультразвукового воздействия на суспензии, по-видимому, также имеет место процесс образования заряженных частиц, их миграции в гетерогенной системе (твердое тело-жидкость-газ) с сопутствующим

возбуждением молекул растворителя, растворенных газов и частиц твердых тел, как правило, кристаллофосфоров (см. предыдущий раздел и в [311, 318, 322]).

С учетом изложенного, с целью подтверждения и дальнейшего выяснения особенностей фактически радиoluminesцентного 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, и СТЛ суспензий сульфата тербия в них, в том числе, при присутствии в жидкости сцинтилляционного активатора п-терфенила [617].

Вначале были исследованы чистые ароматические углеводороды (бензол, толуол и п-ксилол) при возбуждении рентгеновским излучением (X-лучи), α -частицами, а также при УФ и ультразвуковом воздействии на суспензии сульфата тербия в этих углеводородах при комнатной температуре (295 К). При облучении X-лучами в спектрах регистрируются характерные полосы ароматических углеводородов в УФ области (Рисунок 3.61) [617]. Как и ожидалось, спектры основных полос свечения, регистрируемого во время ультразвукового воздействия на суспензии кристаллов в ароматических углеводородах, совпадают со спектрами флуоресценции и рентгенолюминесценции соответствующих углеводородов (Рисунок 3.61). Сходные, независимо от способа возбуждения, спектры эмиссии света молекулами бензола, толуола и п-ксилола обусловлены однотипными синглет-синглетными переходами [6]. Однако отметим, что флуоресценция этих жидкостей при комнатной температуре достаточно слабая (квантовые выходы люминесценции $\phi \leq 10^{-2}$) [635]. Лишь в разбавленных растворах, например, в циклогексане, ϕ достигает 0.07 для бензола, 0.17 для толуола и 0.4 для п-ксилола [6]. Наблюдаемая слабая люминесценция чистых ароматических углеводородов связана в основном с безызлучательной дезактивацией при миграции энергии возбуждения по одинаковым молекулам с потерями на тепло, а также с наличием конкурирующих процессов комплексообразования между возбужденной и не возбужденной молекулой углеводорода с образованием нефлуоресцирующих эксимеров [481, 635]. Также

известно, что бензол, толуол или п-ксилол используются в качестве растворителей для органических сцинтилляционных добавок, сильно активирующих радиoluminesценцию [481, 636]. 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.

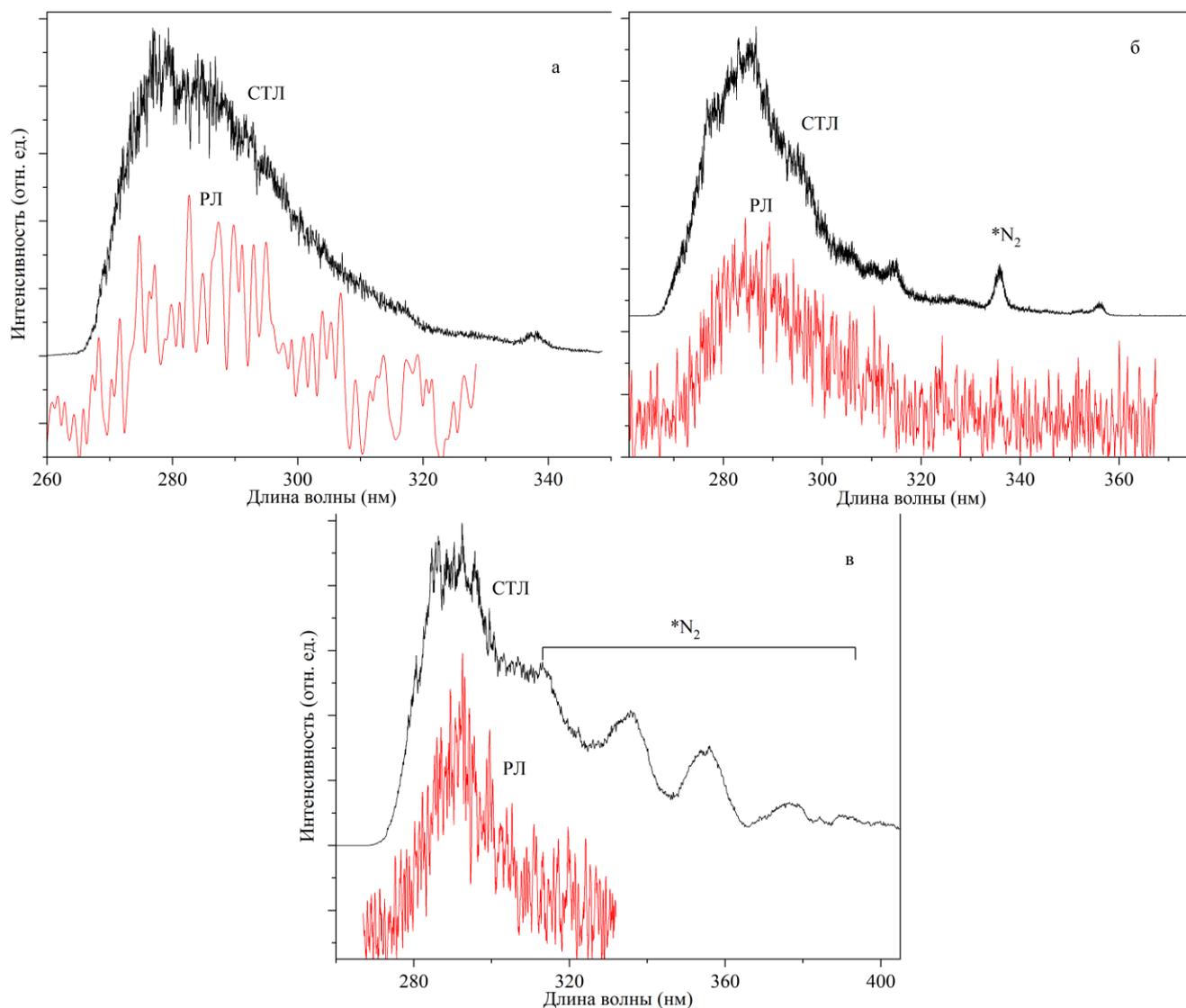


Рисунок 3.61 – Спектры РЛ и СТЛ суспензии сульфата тербия в бензоле (а), толуоле (б) и п-ксилоле (в). СТЛ регистрировали при частоте УЗ 22 кГц и мощности 20 Вт; РЛ при 45 кэВ; $T = 295$ К. Характерные слабые линии в области 316-350 нм обусловлены люминесценцией молекул $*N_2$. $\Delta\lambda=8$ нм

В результате минимизируются потери на безызлучательную дезактивацию. 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 [6, 481]. Одним из известных активаторов для ЖС является п-терфенил [481, 636]. Спектр его поглощения значительно перекрывается со спектрами флуоресценции ароматических углеводородов (Рисунок 3.62). Это обеспечивает высокую эффективность безызлучательного индуктивно-резонансного переноса энергии возбуждения [636].

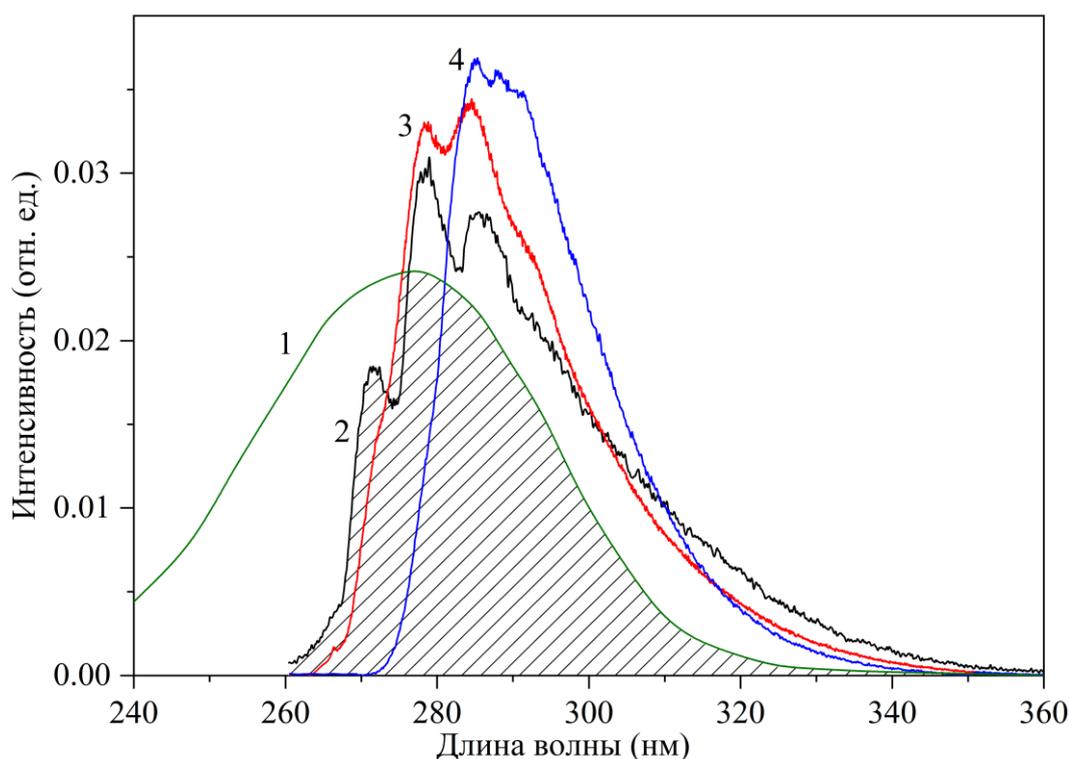


Рисунок 3.62 – Нормированные по площади спектры: поглощения (1) п-терфенила ($c=5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) в н-гексане; ФЛ бензола (2), толуола (3) и п-ксилола (4). $\lambda_{\text{возб}} 250$ нм, $\Delta\lambda=2$ нм

Спектры ФЛ, РЛ и СТЛ суспензий кристаллов в ароматических углеводородах (бензоле, толуоле или п-ксилоле) с содержанием п-терфенила [6, 481] 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 3.63а) [617]. При этом интенсивность и положение максимума полосы п-терфенила

сильно зависят от его концентрации в растворе. Литературные данные [481, 636] и наши исследования (Рисунок 3.63б), показывают, что оптимальные концентрации, при которых наблюдается максимальная интенсивность люминесценции, соответствует $10^{-2} - 10^{-1}$ моль/л. Однако следует отметить, при содержании п-терфенила более $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствор становится пересыщенным и для поддержания гомогенности необходимо повышать температуру раствора.

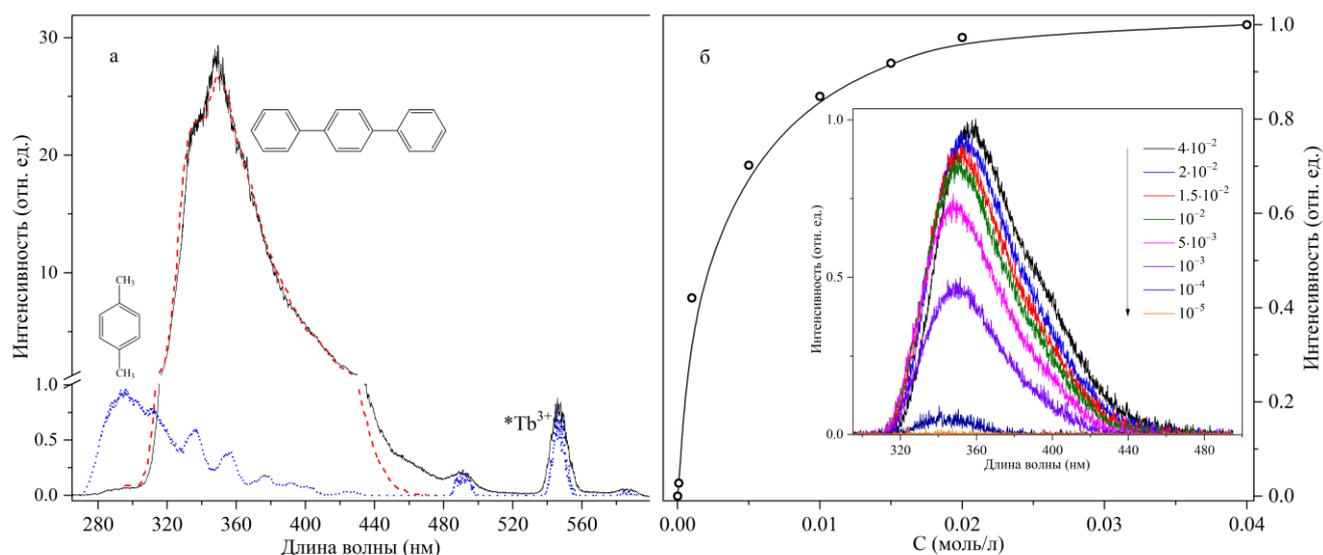


Рисунок 3.63 – а) Спектры: СТЛ суспензии сульфата тербия в п-ксилоле (точечная линия), ФЛ (пунктирная линия) 0.015 моль/л п-терфенила в п-ксилоле и СТЛ суспензии сульфата тербия в п-ксилоле с содержанием 0.015 моль/л п-терфенила (сплошная линия). Спектры ФЛ и СТЛ нормированы по интенсивности в максимуме спектра. б) Зависимость интенсивности РЛ от концентрации п-терфенила в толуоле. На вставке показаны спектры РЛ при различных концентрациях п-терфенила. СТЛ регистрировали при частоте УЗ 22 кГц и мощности 20 Вт, ФЛ при $\lambda_{возб}$ 250 нм, РЛ при 45 кэВ, $T = 295$ К, $\Delta\lambda=8$ нм для СТЛ и ФЛ и 10 нм для РЛ

Напротив, для стабильной и интенсивной сонотриболюминесценции суспензий, по аналогии с сонолюминесценцией низковязких жидкостей [637-639], требуется поддержание постоянной, в большинстве случаев, низкой температуры раствора (280-295 К в случае бензола, толуола и п-ксилола). С целью сохранения гомогенности, использовали $1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствор п-терфенила. При этом

интенсивность свечения остается высокой и его можно наблюдать также невооруженным глазом. Из приведенных на рисунке 3.63 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+} , которое регистрируется с достаточной интенсивностью максимумов при 488, 543 и 590 нм во время ТЛ и СТЛ суспензий сульфата тербия (см. раздел 3.1). Однако, относительно флуоресценции п-терфенила интенсивность максимумов Tb^{3+} едва заметна. Значительный рост интенсивности в области люминесценции п-терфенила наблюдается также в бензоле и толуоле. В тоже время, при ультразвуковом воздействии на чистые ароматические углеводороды в условиях многопузырьковой сонолюминесценции, добавка п-терфенила практически не оказывает влияния на спектр свечения.

Оказалось также, что интенсивность люминесценции п-терфенила сильно зависит от способа возбуждения. Например, на рисунке 3.64 приведены спектры РЛ растворов п-терфенила в ароматических углеводородах и СТЛ суспензий сульфата тербия в данных растворах, зарегистрированные при одинаковых условиях. Видно, что свечение п-терфенила ($\lambda_{\text{макс}} \sim 350$ нм) во время СТЛ выше, чем при РЛ. Заметим, что при возбуждении раствора п-терфенила частицами с высокой плотностью ионизации (α -частицы) рост интенсивности заметно ниже (Рисунок 3.64г – е), чем при РЛ или СТЛ [617]. Ранее было показано, что разные частицы регистрируются в жидких сцинтилляторах с разной эффективностью (удельным световыходом на единицу поглощенной энергии частицы) [481]. Например, органические ЖС достаточно хорошо, т. е. с большим световыходом, 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 световыхода при небольших энергиях.

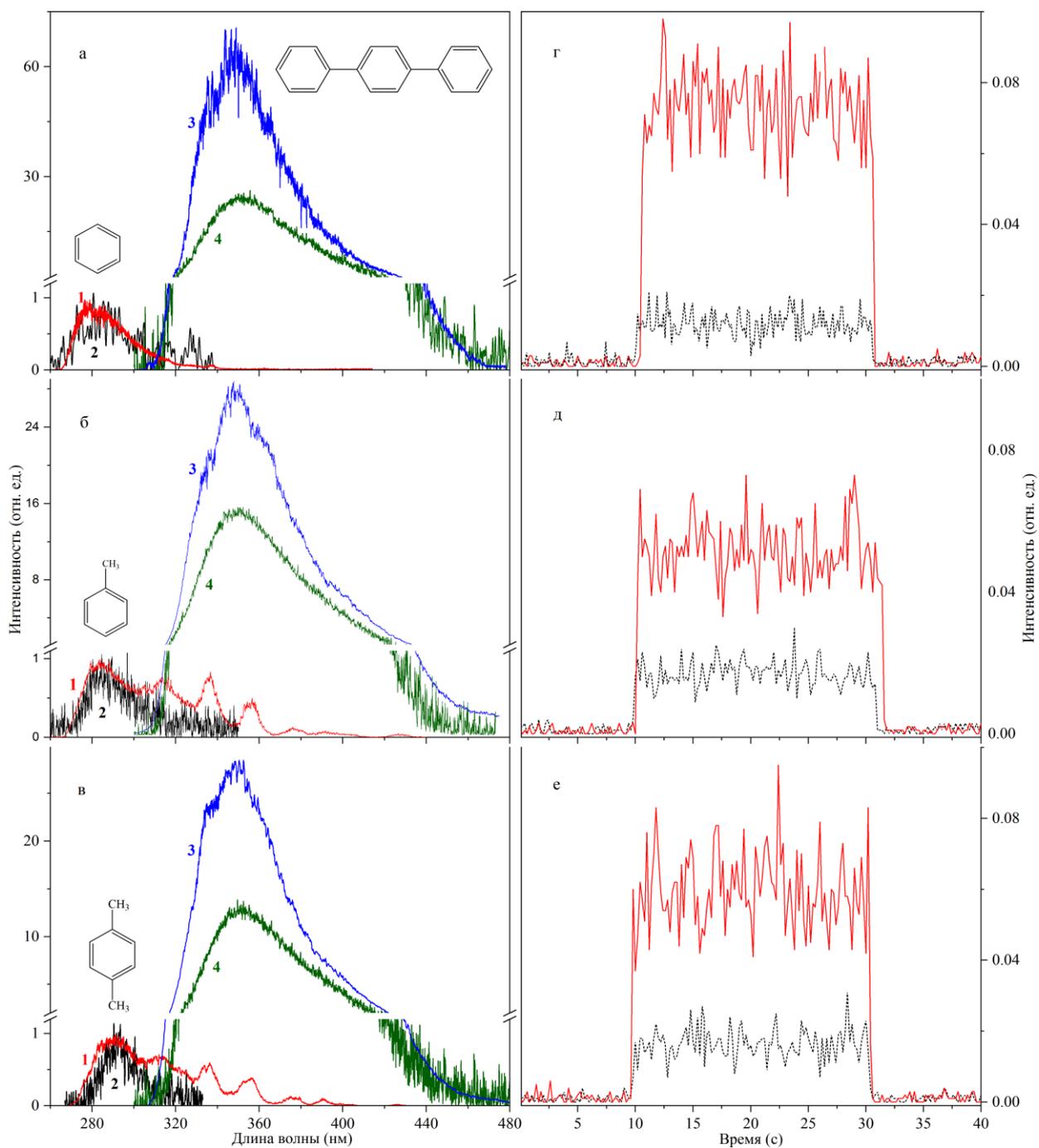


Рисунок 3.64 – Спектры СТЛ суспензии – 1 и РЛ – 2 в бензоле (а), толуоле (б), п-ксилоле (в), СТЛ суспензии – 3 и РЛ - 4 с содержанием 0.015 моль/л п-терфенила в этих растворителях. Интенсивности люминесценции: г – бензола, д – толуола, е – п-ксилола (пунктирные линии) и раствора 0.015 моль/л п-терфенила (сплошные линии) в этих растворителях при возбуждении α -частицами с использованием α -эмиттера ^{244}Cm . СТЛ регистрировали при частоте УЗ 22 кГц и мощности 20 Вт, РЛ при 45 кэВ, $T = 295 \text{ K}$, $\Delta\lambda=8 \text{ nm}$

Наблюдаемый эффект (специфическое или ионизационное тушение) связан с потерями энергии в области трека ионизирующих частиц, растущими с увеличением плотности рекомбинации зарядовых состояний [481, 640]. 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 [640-642]. Заметно это и по нашим данным (Рисунок 3.64г – е).

Активация люминесценции в ароматических растворителях п-терфенилом возможна и при фотовозбуждении (Рисунок 3.65). Однако в условиях СТЛ суспензий отсутствует излучение света в коротковолновом УФ диапазоне (менее 270 нм), способное возбудить молекулы бензола, толуола или п-ксилола. 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. Скорее всего, это электроны с энергией порядка КэВ и менее. Так, средняя энергия электронов, генерируемых в жидкости при поглощении использованного нами рентгеновского излучения, составляет несколько кэВ. Эффект усиления люминесценции добавкой п-терфенила при СТЛ заметно выше, чем аналогичный эффект при РЛ.

Величина данного эффекта близка к величине эффекта усиления при ФЛ. Это свидетельствует о пренебрежимости процессов специфического ионизационного тушения в треках частиц, генерируемых при СТЛ. На основании этого и с учетом результатов измерений энергии электронов при трибодеструкции в работах [286, 634], вероятнее всего, имеет место генерация электронов с энергией не более нескольких десятков эВ. Также, согласно механизму отрицательно-ион-радикального действия, низкоэнергетические электроны (до 5 эВ), испускаемые при механодеструкции, участвуют в инициированных

трибохимических реакциях [643-645]. Эти экзоэлектроны (трибоэлектроны), возможно, играют важную роль в формировании люминесценции, наблюдаемой при обработке суспензий ультразвуком.

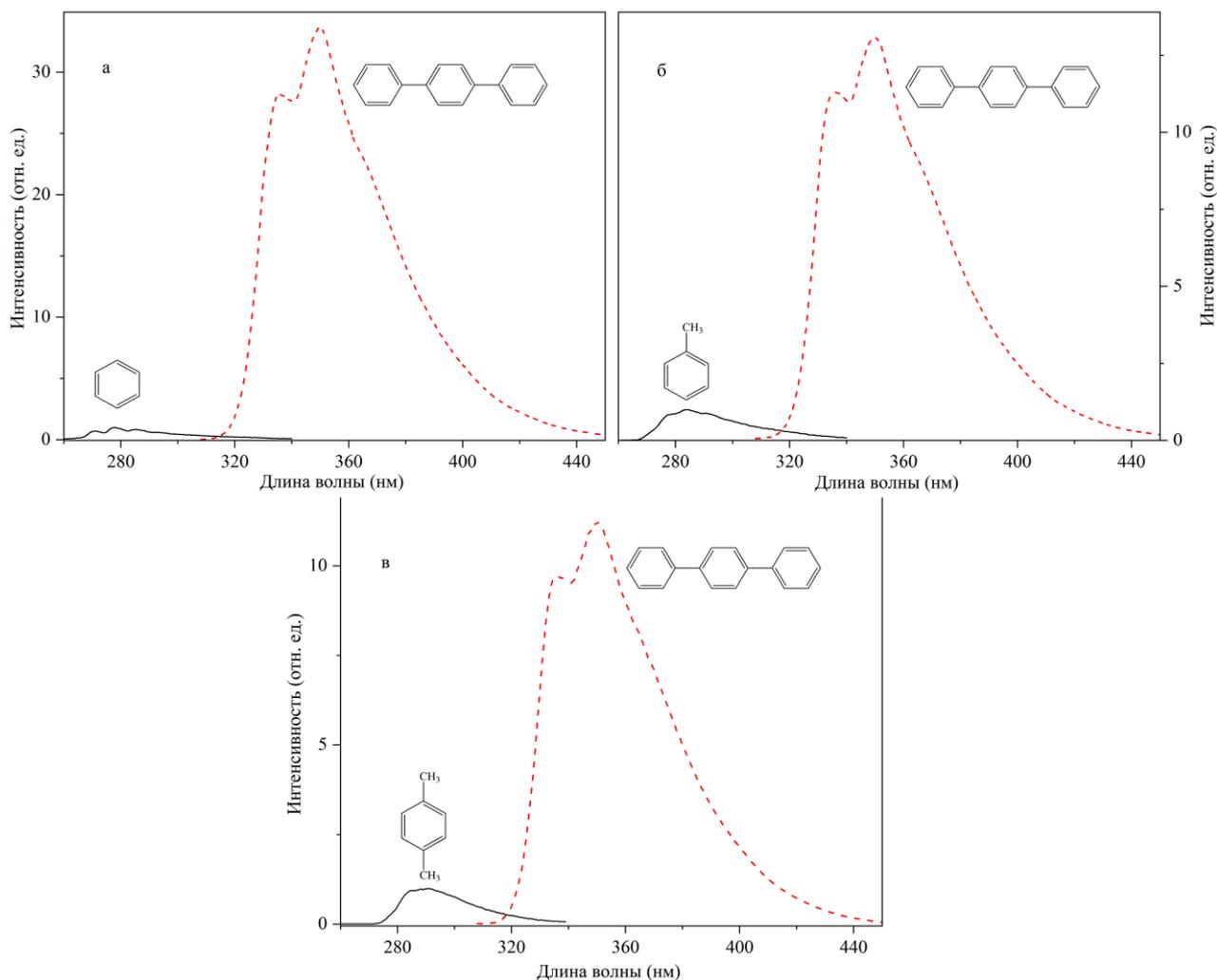


Рисунок 3.65 – Спектры фотолюминесценции: а – бензола, б – толуола, в – п-ксилола (сплошная линия) и раствора 0.015 моль л⁻¹ п-терфенила (пунктирная линия). T = 295 К, $\lambda_{\text{возб}}$ 250 нм, $\Delta\lambda=2$ нм

Таким образом, ультразвук и возникающие под его действием 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 (в частности, низкоэнергетических электронов) [613-617]. Очевидно, генерированные электроны производят радиолиз окружающей жидкости. В случае органических растворов,

представляющих собой по существу жидкие сцинтилляторы, одним из наглядных результатов этого радиолиза является яркая люминесценция сцинтилляционного активатора (схема 3.2) [617].

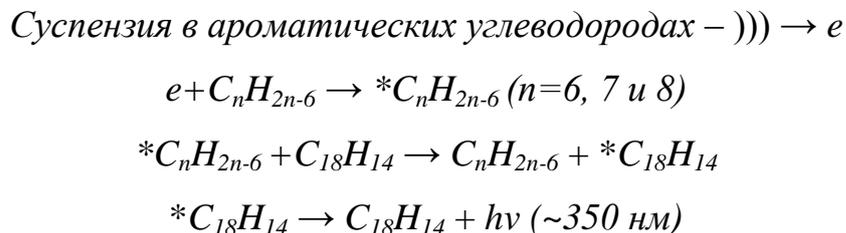


Схема 3.2

Возбуждение люминесценции п-терфенила во время ультразвукового воздействия на суспензии в ароматических углеводородах.

Процесс возбуждения и люминесценции п-терфенила при СТЛ суспензий аналогичен процессу радиолюминесценции [481, 636, 640]. Энергия электронов, генерируемых при сонодеструкции в суспензиях, составляет несколько сотен эВ и менее.

3.4.4 Регистрация свечения молекул ароматических углеводородов во время ультразвукового воздействия на суспензии кристаллов $Tb_2(SO_4)_3$ в бензине

Изучение спектра и других характеристик сонолюминесценции помогает выявить состав облучаемых систем, механизмы и продукты сонолиза [316]. В предыдущих разделах мы сообщали, что при облучении ультразвуком суспензий, наряду с сонолизом, обусловленном, как и в растворах, кавитацией в жидкости, имеют место также превращения, причиной которых является несколько иной вид механического воздействия ультразвука, а именно, деструкция сталкивающихся в ходе облучения твердотельных частиц суспензий, при этом также возникает излучение света – сонотриболюминесценция. СТЛ дает информацию о составе суспензии, происходящих в ней процессах и может быть использована для анализа и контроля над сонотриболизом.

Давно существует интерес к исследованию ультразвукового воздействия на жидкие нефтепродукты [618, 646-648]. Например, кавитационный сонолиз прямогонного бензина приводит к полезному увеличению его октанового числа [649]. Изучение и выяснение возможностей применения более интенсивно действующего на нефтепродукты сонотриболиза и столь же интенсивной сонотриболлюминесценции, в том числе благодаря наличию еще не упомянутого процесса диспергирования твердых частиц суспензий с образованием микрокристаллов с развитой каталитически активной поверхностью [647, 650], на которой может происходить эффективное превращение углеводородов, пока оставалось вне поле зрения исследователей. Таким образом, исследования в данной области являются актуальными, и их развитие может способствовать разработке инновационных технологий ультразвуковой обработки нефтепродуктов, люминесцентного контроля над данным процессом в режиме реального времени и анализа образующихся продуктов.

В связи с этим нами проведены исследования, был получен и проанализирован спектр сонотриболлюминесценции суспензии сульфата тербия в бензине с целью установления закономерностей индуцируемого сонотриболизом спектрально-люминесцентного распределения излучения, и идентификации его эмиттеров, как углеводородов, входящих в состав бензина [613].

Как известно, товарные бензины представляют собой сложную смесь различных углеводородов: алканов, циклоалканов, одноядерных аренов, и полиароматических углеводородов [651-654]. Для получения суспензии в бензине использовали сульфат тербия в качестве твердотельной основы, поскольку она нерастворима в этих углеводородах в отличие от большинства органических триболлюминесцентных материалов. Кроме того, соединения тербия(III) выделяются интенсивной люминесценцией [72, 73], а среди них именно сульфат тербия показывает яркое и стабильное свечение при механическом воздействии (см. раздел 3.1.1). На рисунке 3.66а приведен спектр СТЛ, возникающий при действии ультразвука на суспензию сульфата тербия в бензине в атмосфере воздуха [613]. Данный спектр содержит две основные компоненты. Его

твёрдая компонента содержит узкие полосы, или квазилинии, в видимой области спектра с максимумами, соответствующими переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_{4,5,6}$ в ионе Tb^{3+} , находящемся в кристаллическом окружении, о чем свидетельствует и практически полное совпадение этой компоненты со спектром ФЛ кристаллов $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (Рисунок 3.66), наиболее интенсивные квазилинии 490, 544, 585 нм.

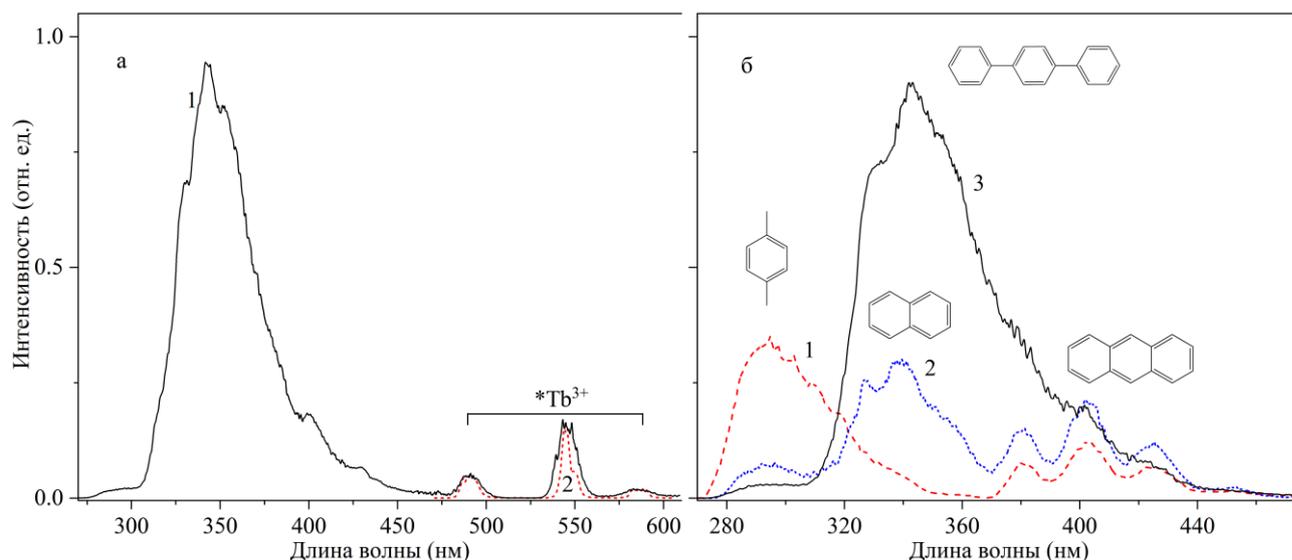


Рисунок 3.66 – а) Спектры СТЛ суспензии $Tb_2(SO_4)_3$ в бензине (1) и ФЛ кристаллогидрата $Tb_2(SO_4)_3$ (2). б) Спектры СТЛ (модельная смесь) суспензий $Tb_2(SO_4)_3$ в смесях гептан–ксилол с последовательным добавлением к этому раствору: 1 – антрацена, 2 – нафталина и 3 – п-терфенила. СТЛ регистрировали при частоте УЗ 22 кГц и мощности 20 Вт, ФЛ при $\lambda_{возб}$ 350 нм, $\Delta\lambda = 5$ нм для СТЛ и 1 нм для ФЛ

Жидкофазная компонента спектра СТЛ состоит, прежде всего, из интенсивной полосы в УФ-области с главным максимумом в районе 345–350 нм. Эта достаточно широкая полоса, на которой заметны локальные максимумы, простирается от 300 до 470 нм. Она является составной и обусловлена суперпозицией полос люминесценции ряда полиароматических углеводородов, входящих в состав товарного бензина. Слабую полосу (270–300 нм) можно приписать свечению простейших ароматических углеводородов: бензола, толуола и ксилолов, поскольку спектры люминесценции синглетно-возбужденных

мономеров (флуоресценции) этих молекул, составляющие данную, также составную полосу, расположены как раз в этой области [6]. На рисунке 3.66б приведены жидкофазные компоненты спектра СТЛ суспензии сульфата тербия в модельном растворе гептан-ксилол при последовательном добавлении в данную суспензию некоторых ПАУ (нафталин, антрацен и п-терфенил) [613]. В УФ области наблюдается свечение п-ксилола с максимумом ~ 292 нм, в видимой области (380–430 нм) ряд ярко выраженных максимумов соответствуют свечению антрацена (Рисунок 3.66б, спектр 1). При добавлении нафталина регистрируется широкая полоса с максимумами при ~ 325 и 337 нм (Рисунок 3.66б, спектр 2). Интенсивный максимум при 340 нм соответствует люминесценции п-терфенила (Рисунок 3.66б, спектр 3).

Совместное содержание бензола, толуола и ксилолов в составе бензина составляет до ~ 35 % [652], о чем свидетельствует и хроматографический анализ (Рисунок 3.67). В индивидуальных спектрах СТЛ суспензий $Tb_2(SO_4)_3$ в этих углеводородах полосы их флуоресценции являются доминантными по интенсивности. В чем же причина столь минорного совокупного проявления этих полос в спектре СТЛ в товарном бензине?

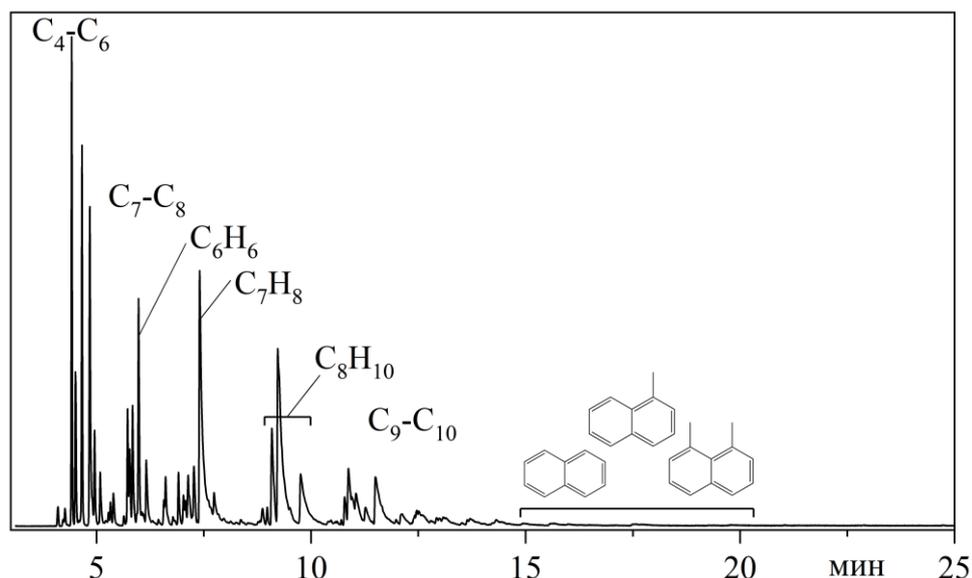


Рисунок 3.67 – Хроматограмма товарного бензина. Shimadzu GCMS-QP2010 Plus, капиллярная колонка SPB-5 $30\text{ м} \times 0.25\text{ мм}$, газ-носитель гелий, температура программирования от 40 до 300 °C со скоростью 8 °C/мин, температура испарения 280 °C

Для ее понимания необходимо подробнее рассмотреть как состав этой смеси углеводородов, так и более детальный механизм возникновения эмиттеров при сонотриболизе. Из хроматограммы (Рисунок 3.67) видно, что основными составляющими смеси углеводородов бензина, кроме ароматических молекул C_6H_6 , C_7H_8 , C_8H_{10} , являются алканы (нормальные и изо-) с короткой длиной цепи C_4-C_6 , в меньшем количестве содержатся алканы C_7-C_8 , C_9-C_{10} и далее. Кроме этого, по едва заметным пикам на хроматограмме установлено наличие таких ПАУ как нафталин, метил- и диметилнафталин. Известно также, что в составе бензинов в малых количествах могут присутствовать и другие, более тяжелые по молекулярному весу, ПАУ. Обнаружение их хроматографическим методом возможно в основном при специальной пробоподготовке с предварительным концентрированием и выделением индивидуальных ПАУ. По наблюдениям флуоресценции сообщалось о наличии в бензинах антрацена, флуорена, пирена [655-658]. Все перечисленные углеводороды при сонотриболизе бензина подвергаются специфическому воздействию, связанному, как уже отмечалось, с деструкцией кристаллов в суспензии. Как можно заметить из рисунка 3.68, при ультразвуковом воздействии на суспензии, крупные кристаллы (~150 мкм), подвергаются сильному измельчению с образованием высокодисперсной суспензии [613].

Фрагментация частиц (средний размер 500 – 1000 нм) приводит к заметному увеличению активной поверхности, дефектов в кристаллах и трещинообразованию. Взаимодействие и столкновение таких микрочастиц между собой, и со стенками реактора с высокими скоростями, приводит к их интенсивной электризации с последующими разрядными явлениями [147, 630]. Эти процессы обуславливают по сути электролюминесцентную природу механо- и сонотриболюминесценции [88]. Так, эмиттер твердотельной СТЛ, возбужденный ион $*Tb^{3+}$, может возникать в кристалле непосредственно под действием электрических полей, а также в результате бомбардировки поверхности кристалла разрядными электронами.

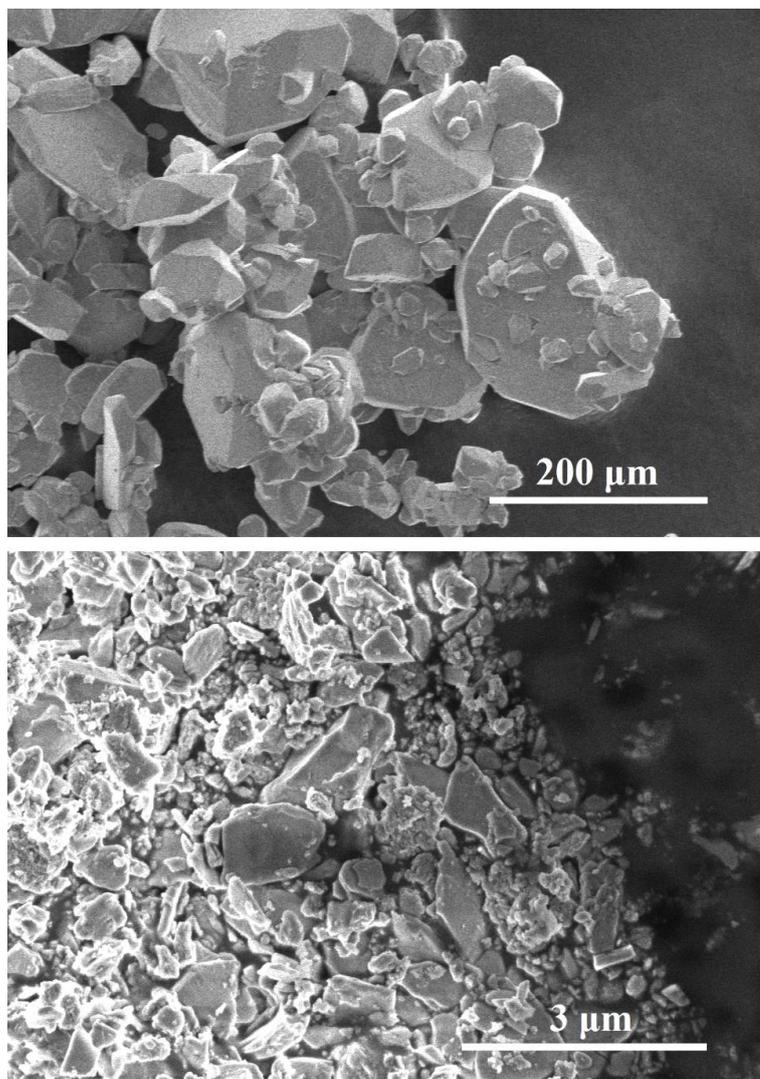


Рисунок 3.68 – СЭМ-изображения частиц до (а) и после (б) ультразвуковой обработки суспензии $Tb_2(SO_4)_3$ в бензине

Разряды формируют также плазменные каналы в жидкости, из которых электроны поступают и в объем жидкой основы суспензии. Как показано нами (см. в предыдущих разделах), именно возбуждение молекул жидкости этими электронами (назовём их трибоэлектронами) и формирует жидкофазную компоненту спектра СТЛ. Поскольку закономерности подобного свечения давно установлены при исследованиях радиолуминесценции в жидких углеводородах [481, 636], воспользуемся ими для объяснения спектра СТЛ бензина. Одна из этих закономерностей заключается в том, что радиолуминесценция алканов со спектром, расположенным в коротковолновой УФ-области, крайне мала по интенсивности по сравнению с радиолуминесценцией ароматических

углеводородов. По этой причине и возможная СТЛ, например, *n*-гептана, несмотря на воздействие трибозлектронов при сонотриболизе в условиях наших экспериментов, совершенно незаметна (Рисунок 3.69а, спектр 1). Как и радиолюминесценция, СТЛ ароматических углеводородов, как простейших, так и ПАУ, гораздо ярче, и интенсивность хорошо видимых полос этих углеводородов, растворенных в гептане, должна расти при увеличении их концентрации в соответствии с ростом количества поглощаемой ими в растворе энергии облучающих электронов. Данные составные полосы для простейших производных бензола (менее 300 нм) и ПАУ (более 320 нм) заметны в спектре СТЛ уже при добавлении к гептану 0.5 % бензина (Рисунок 3.69а, спектр 2). Но при дальнейшем увеличении содержания бензина в смеси с гептаном, рост интенсивности коротковолновой полосы, несмотря на очевидное увеличение концентрации бензола, толуола и ксилола, отсутствует. Интенсивность же полосы ПАУ при этом непрерывно растет (Рисунок 3.69, спектры 3-5). Подобный характер изменения спектрального распределения интенсивности этих двух полос свидетельствует о наличии процесса безызлучательного переноса энергии возбужденных состояний от простых ароматических молекул на молекулы ПАУ, хорошо изученного и применяемого в жидких сцинтилляторах (ЖС) [481, 636]. Например, на рисунке 3.69 приведены спектры поглощения и фотолюминесценции модельного раствора. Как можно заметить спектры поглощения ПАУ (нафталин, антрацен, *p*-терфенил) значительно перекрываются со спектром флуоресценции *p*-ксилола (Рисунок 3.69б). Это обеспечивает высокую эффективность безызлучательного индуктивно-резонансного переноса энергии возбуждения [636]. Бензин, действительно, можно считать ЖС, хоть и не лучшим, поскольку в его составе, в отличие от ЖС, используемых для регистрации заряженных частиц, кроме простых ароматических молекул и ПАУ имеется и ненасыщенные углеводороды, снижающие световыход сцинтиллятора. Благодаря безызлучательному переносу энергии, коротковолновая люминесценция бензола, толуола и ксилолов тушится в присутствии даже небольших количеств ПАУ.

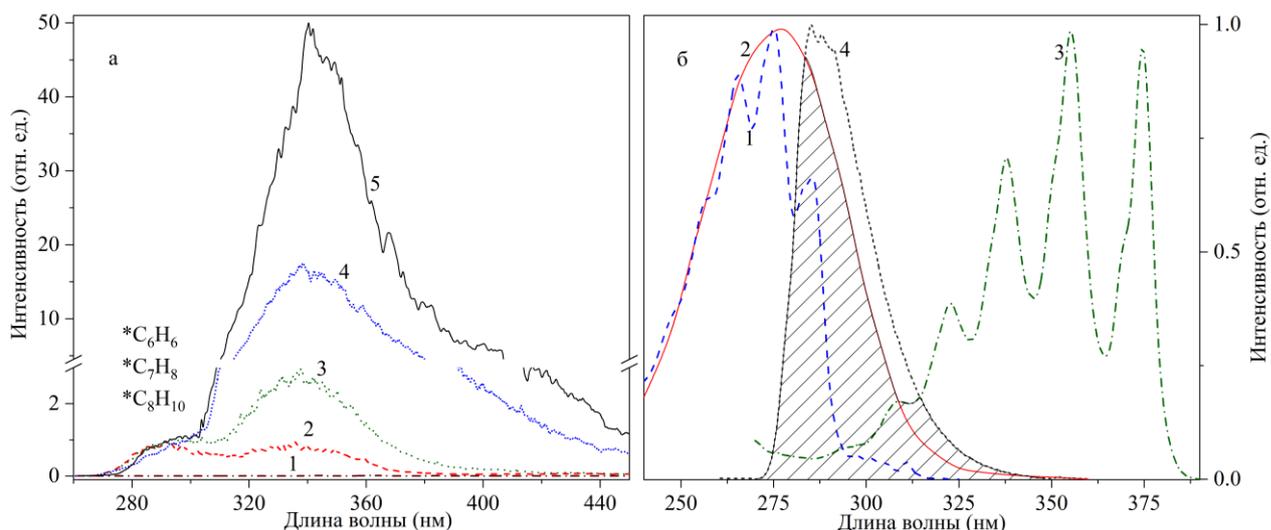


Рисунок 3.69 – а) Спектры СТЛ суспензий сульфата тербия в смеси гептан–бензин, содержание бензина: 1 – 0%, 2 – 0.5%, 3 – 2%, 4 – 15% и 5 – 100%. б) Нормированные спектры поглощения нафталина (1), антрацена (2), п-терфенила (3) в н-гептане и ФЛ п-ксилола (4). $\lambda_{\text{возб}}$ 250 нм, $\Delta\lambda = 1$ нм для ФЛ и 8 нм для СТЛ

Поглощенная простыми аренами часть энергии заряженных частиц, преобразованная в энергию возбужденных состояний, передается молекулам ПАУ, излучающим ее в виде фотонов в более длинноволновой области, характерной для люминесценции этих молекул (Схема 3.3). В результате, в спектре СТЛ бензина заметна лишь сильно потухшая составная полоса люминесценции бензола, толуола и ксилолов и присутствует интенсивная составная полоса люминесценции молекул ПАУ.

кристаллы суспензии $-(\text{соноtribолиз}) \rightarrow e$

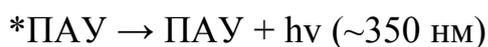
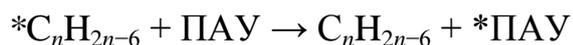
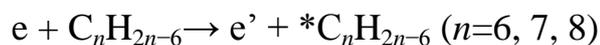


Схема 3.3 – Возбуждение трибоэлектронами молекул ароматических углеводородов и перенос энергии возбуждения между ними в бензиновой суспензии.

Сильная активация СТЛ в суспензии сульфата тербия в простых аренах при добавлении в нее *p*-терфенила, полиароматического углеводорода с близким к единице квантовым выходом люминесценции и высокой эффективностью процесса безызлучательного переноса энергии, была показана в растворе бензола, толуола и ксилола (см. раздел 3.4.3) [617]. Именно подобные активаторы наилучшим образом усиливают люминесценцию в сцинтилляционных системах. Воспроизводя относительную интенсивность и форму полос жидкофазной компоненты в спектре СТЛ бензина рассмотрением спектров для смесей *n*-гептан–ксилол–ПАУ, мы пришли к выводу, что модельная смесь, в которой, кроме уже описанных в составе бензинов ПАУ: нафталина (и/или его метилпроизводных) и антрацена, содержится также *p*-терфенил¹, наилучшим образом описывает эту компоненту (Рисунок 3.66б). Без добавки терфенила в смеси, моделирующей состав бензина, получить спектр СТЛ суспензии, содержащий наблюдаемую в эксперименте полосу ПАУ, не удастся [613].

Отметим снова, что в основе СТЛ суспензий лежит механическое воздействие на среду, ведущее к генерации заряженных частиц (электронов) и рекомбинационному возбуждению эмиттеров, инициируемых столкновениями микрокристаллов под действием кавитационных ударных волн при ультразвуковом облучении. При этом в ходе сонотриболиза генерируются электроны с энергией порядка нескольких десятков эВ [147, 634]. Согласно отрицательно-ион-радикальному механизму действия, вылетающие при механическом воздействии низкоэнергетические электроны участвуют в инициированных механо- и сонотрибохимических реакциях [643-645, 659]. Эти трибоэлектроны производят радиолиз окружающей жидкости и играют важную роль в формировании люминесценции при ультразвуковом воздействии на суспензий в бензине.

¹В товарном бензине, возможно, присутствуют и другие изомеры молекулы дифенилбензола – *o*-, *m*-терфенилы, или смесь этих изомеров. Все изомеры очень близки по спектрально-люминесцентным параметрам и спектр модельной смеси будет мало зависеть от индивидуальных особенностей их спектров. То же самое можно сказать и относительно нафталина и его метилпроизводных.

Таким образом, обнаружена СТЛ суспензии сульфата тербия в товарном бензине. Идентифицированы эмиттеры СТЛ: ионы Tb^{3+} в кристаллах суспензии, в жидкой фазе – электронно-возбужденные молекулы простых аренов (бензола, толуола, ксилолов) и полиядерных ароматических углеводородов с конденсированными и сопряженными кольцами, входящих в состав бензина. Среди последних следует отметить описанные ранее в бензинах [651, 656-658] нафталин (и/или его метилпроизводные), антрацен. Впервые показано также 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 при сонотриболизе молекул простых аренов. Люминесценция молекул ароматических углеводородов в товарных бензинах происходит под действием заряженных частиц (низкоэнергетических электронов), образующихся при обработке суспензий ультразвуком.

3.4.5 Сонотриболюминесценция водной суспензии ZnS и $Tb(acac)_3 \cdot H_2O$

На основе проведенных исследований, можно отметить, что интенсивная СТЛ характерна для суспензий, содержащих эффективные триболюминесцентные материалы. Среди них комплексы лантаноидов [4, 72], например ацетилацетонат тербия с характерной люминесценцией Tb^{3+} [84], кристаллофосфоры на основе ZnS [135, 158, 405]. 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 их оптических характеристик, которые сохраняют свои физические и химические свойства, например, после механического воздействия на них [72, 84, 135, 158]. Данные материалы тщательно изучены и являются ключевыми составами для различных применений, таких как электролюминесцентные устройства, фотопроводники,

оптические покрытия, фотокатализаторы, биовизуализаторы, люминофоры и т. д. Сульфид цинка является одним из наиболее известных и распространенных ТЛ материалов с высокой интенсивностью и стабильной люминесценцией при разрушении кристаллов, который предлагается использовать в качестве оптических триболюминесцентных устройств [158].

СТЛ суспензий на основе ZnS ранее не рассматривалась. Сонотриболюминесценция суспензий ацетилацетоната тербия обнаружена нами только в органических растворителях [620]. 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 ультразвуковой обработки дисперсных систем с люминесцентным контролем образования продуктов такой ультразвуковой 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 [615]. Новые знания и понимание люминесценции, протекающей при акустической кавитации водных суспензий твердотельных частиц, откроют перспективы использования этой сонотриболюминесценции.

Отметим, что люминесценция частиц возможна также при их попадании, внутрь кавитационных пузырьков, то есть это будет сонолюминесценция наночастиц. Внутри пузырька могут попадать только частицы нанодисперсной фракции суспензии (размер частиц не более 50 нм). Например, в [372, 374] были синтезированы микропористые наночастицы диоксида кремния, насыщенные $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. В спектрах СЛ водной суспензии, содержащей эти наночастицы, регистрируются линии атомов Ru, а также линии SiO [288]. Линии атомов и молекул наблюдаются только при однопузырьковой сонолюминесценции в режиме движущегося пузырька. В случае стационарного, неподвижного пузырька спектр СЛ содержит только континуум воды. Появление линий SiO и Ru

свидетельствуют о том, что наночастицы попадают внутрь пузырька, где они подвергаются термическому разложению в периодически возникающей на стадиях сжатия пузырька неравновесной плазме с образованием возбужденных частиц.

Для суспензий мелкодисперсных частиц (средний размер 0.2-0.6 мкм), как было описано выше, многопузырьковая СТЛ возникает в результате столкновения частиц в системе, а не за счет их попадания внутрь пузырька [613, 614, 616, 617, 620]. Нами для исследования водных суспензий были выбраны кристаллы сульфида цинка и ацетилацетоната тербия, так как эти кристаллы не растворяются в воде и получаемая водная суспензия устойчивая, что позволяет регистрировать их спектры СТЛ [615]. В случае нестабильной суспензии не удается регистрировать свечение во время ультразвукового воздействия.

Ранее, в работах [321, 322] была обнаружена люминесценция иона Tb(III), а также линии аргона при ультразвуковом воздействии на насыщенную аргоном водную систему, содержащую твердую поверхность с гранулами $(Ce_{0.9}Tb_{0.1})PO_4$ или кремниевые пластины. В данном случае была найдена люминесценция именно не в суспензии, а на твердой поверхности, на которой запекались потенциально способные к люминесценции частицы. Люминесценция иона Tb^{3+} возникала в результате его возбуждения фотонами, испускаемыми квантационными пузырьками (сонофотолюминесценция). Таким образом, свечение иона тербия(III) в этом случае не является СТЛ, вызванной столкновениями микрокристаллов.

Следует отметить, что кристаллы ZnS и $Tb(acac)_3 \cdot H_2O$ обладают интенсивной триболлюминесценцией на воздухе [84, 402, 660-662]. В случае ацетилацетоната тербия в спектре ТЛ также регистрируются интенсивные линии N_2 (газовая компонента спектра ТЛ) в УФ области [84].

Однако, во время ультразвукового воздействия на водные суспензии ацетилацетоната тербия в спектрах СТЛ не регистрируется свечение молекул азота [615]. В предыдущем разделе было показано, что свечение газов при СТЛ суспензий зависит от давления паров жидкостей, в которых проводят

ультразвуковую обработку суспензий кристаллов [616]. В то же время, жидкости с различным давлением паров не оказывают сильного влияния на интенсивность свечения самих кристаллов. Для воды давление насыщенного пара составляет ~ 20 торр при $T = 295$ К [622]. Несмотря на отсутствие линий молекулярного азота, в УФ области спектра при СТЛ в атмосфере воздуха были зарегистрированы интенсивные полосы свечения ZnS и $Tb(acac)_3 \cdot H_2O$. 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) [660, 663-665] (Рисунок 3.70).

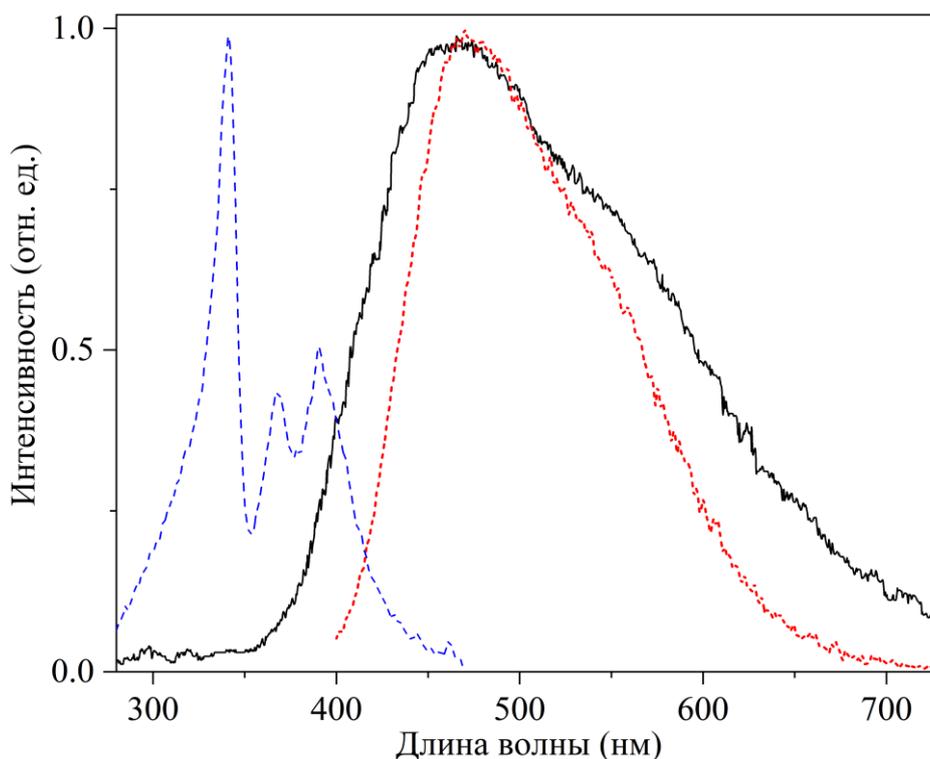


Рисунок 3.70 – Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{люм}}$ 500 нм) ФЛ (пунктирная линия), ФЛ ($\lambda_{\text{возб}}$ 370 нм) кристаллов (точечная линия) и СТЛ водной суспензии ZnS (сплошная линия). $\Delta\lambda = 10$ нм для СТЛ и 0.5 нм для ФЛ

Отметим, что при СТЛ водной суспензии сульфида цинка наблюдается более стабильное и интенсивное свечение, в отличие от обычной ТЛ ZnS. Очевидно, что ультразвуковое воздействие на водные суспензии приводит к сильному разрушению и измельчению кристаллов (см. раздел 3.4.2 и [666]). Например, средний размер частиц после ультразвуковой обработки составил около 100-400

нм для ZnS и 200 – 600 нм для $Tb(acac)_3 \cdot H_2O$ (Рисунок 3.71). 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 люминесценции [615].

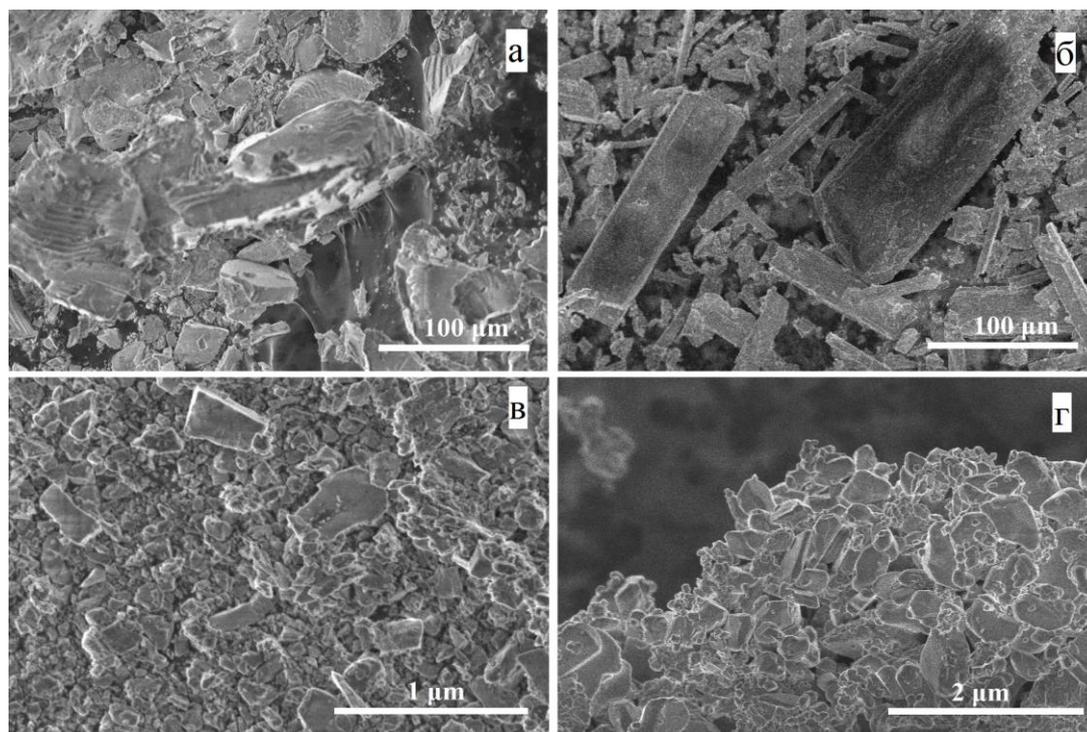


Рисунок 3.71 – СЭМ-изображения частиц до (а, б) и после (в, г) ультразвуковой обработки водной суспензии: ZnS (а, в) и $Tb(acac)_3 \cdot H_2O$ (б, г). Суспензию (содержащую 200 мг кристаллов) обрабатывали ультразвуком (1 ч) с погружным титановым волноводом при 22 кГц и мощностью 20 Вт в атмосфере воздуха, $T=283$ К

Во время ультразвукового воздействия на водную суспензию ацетилацетоната тербия СТЛ возбуждаются надежно, и свечение остается постоянным длительное время. При СТЛ суспензии кристаллов в спектре регистрируется интенсивное свечение иона Tb^{3+} , соответствующими переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,5,4}$ с максимумами 488, 544 и 585 нм. Спектр СТЛ суспензий совпадает со спектром ФЛ и ТЛ ацетилацетоната тербия [84] (Рисунок 3.72). Определенное

нами время затухания люминесценции для ионов Tb^{3+} составило $\tau = 925$ мкс, квантовый выход ФЛ ~ 0.4 , что соответствует литературным данным [667]. Следует отметить, что несмотря на яркую СТЛ суспензий, ее интенсивности недостаточно для регистрации спектров с высоким разрешением в наших экспериментальных условиях (возбуждение СТЛ при мощности ультразвука 20 Вт), в отличие от ФЛ (возбуждение Хе лампой 450 Вт). В связи с этим для полученных спектров заметно уширение полосы СТЛ, что полностью связано с инструментальными особенностями (спектральным разрешением $\Delta\lambda$) регистрации спектров СТЛ и ФЛ. Отметим, что квантовый выход ТЛ кристаллов или СТЛ суспензий измерить напрямую сложная задача, однако, как было показано ранее в [668], можно соотнести квантовый выход ФЛ и эффективность ТЛ. Согласно авторам, при условии совпадения спектров ФЛ и ТЛ можно применить отношение квантовых выходов ФЛ к эффективности ТЛ [112, 668]. В нашем случае форма спектров ФЛ практически полностью совпадают со спектрами СТЛ (Рисунок 3.70, 3.72), и благодаря высоким выходам ФЛ кристаллов, во время ультразвуковой обработки ожидаемо наблюдается и достаточно интенсивная СТЛ кристаллов в водных суспензиях, пригодная для проведения спектроскопического анализа.

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 3.72б) [615]. Следует отметить, что во время традиционной многопузырьковой сонолюминесценции воды или водных растворов, например солей тербия в атмосфере воздуха, наблюдаются континуум воды и свечение иона тербия(III) на фоне данного континуума [475, 669]. 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 [475, 669]. Сравнение интенсивностей по спектрам СТЛ водной суспензии ацетилацетоната тербия и многопузырьковой СЛ раствора хлорида тербия при сравнимой мощности ультразвукового облучения показывает, что люминесценция при ультразвуковом воздействии на водную суспензию в ~ 400 раз интенсивнее

(Рисунок 3.72). 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 [72, 147, 286, 602], а именно с возникновением при этом воздействии электрических явлений [670].

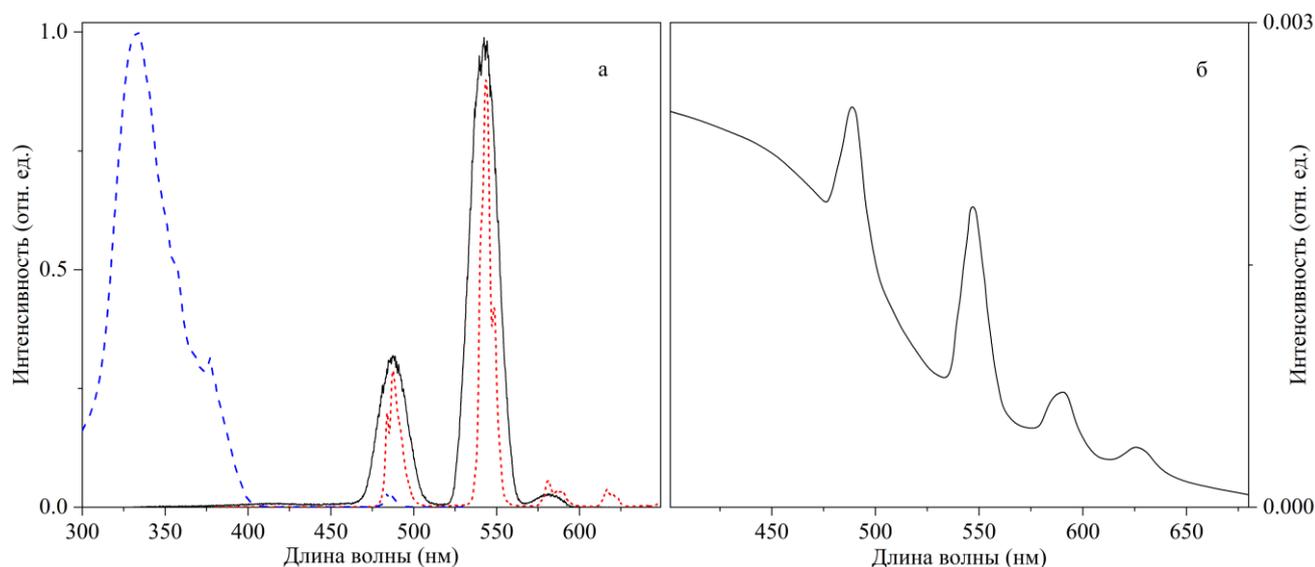


Рисунок 3.72 – а) Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{люм}} 545 \text{ нм}$) ФЛ (пунктирная линия), ФЛ ($\lambda_{\text{возб}} 350 \text{ нм}$) кристаллов (точечная линия) и СТЛ водной суспензии $\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (сплошная линия). б) Спектр многопузырьковой СЛ водного раствора $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.15 моль/л) хлорида тербия [33]. СТЛ и СЛ регистрировали при частоте УЗ 22 кГц и мощности 20 Вт $T=283 \text{ К}$, $\Delta\lambda = 10 \text{ нм}$ для СЛ, 8 нм для СТЛ и 0.5 нм для ФЛ

Возбуждение СТЛ водной суспензии происходит в результате бомбардировки эмиттеров электронами и/или другими заряженными частицами, генерируемыми в ходе ультразвукового облучения суспензий триболоминесцентных 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.

В литературе ранее были приведены количественные оценки энергетических выходов СЛ водного раствора глицерина и хлорида тербия [671, 672]. С учетом этого были проведены эксперименты по регистрации спектров СЛ раствора хлорида тербия, ФЛ, ТЛ, СТЛ кристаллов и суспензий ацетилацетоната тербия для последующего расчета выхода фотонов, испускаемых возбужденными ионами Tb^{3+} . Все спектры были получены с использованием сканирующего монохроматора МДР-206, оснащенного детектором света Hamamatsu R3896. 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 радиoluminesцентный источник света (РИС) для фотометрии, содержащий радионуклид углерод-14 (^{14}C), с интенсивностью свечения $N_{РИС} \sim 4.85 \cdot 10^8$ квант/с и максимумом полосы спектра 520 нм [673]. СЛ раствора и СТЛ суспензии возбуждали в сконструированном нами ультразвуковом реакторе (Рисунок 2.2). Суспензию и раствор обрабатывали ультразвуковым диспергатором (частота 22 кГц), оснащенным погружным титановым волноводом при мощности ~ 20 Вт. Для регистрации трибoluminesценции микрокристаллы $Tb(acac)_3$ (200 мг) помещали в цилиндрическую ($d = 20$ мм) кювету с кварцевым окошком на дне. Кристаллы подвергались механовоздействию с помощью 8-лопастной фторопластовой мешалки, которая приводилась в действие электродвигателем (частота вращения двигателя 1200 об/мин, мощность 12 Вт) [615]. Для регистрации ФЛ кристаллы помещали в держатель твердотельных образцов. Кристаллы возбуждались дейтериевой лампой ДДС-30 мощностью 30 Вт. Люминесценцию регистрировали при комнатной температуре (297 К) в атмосфере воздуха.

Спектры СЛ раствора хлорида тербия, ФЛ, ТЛ, СТЛ кристаллов/суспензий $Tb(acac)_3$ и эталонного РИС приведены на рисунке 3.73 [615].

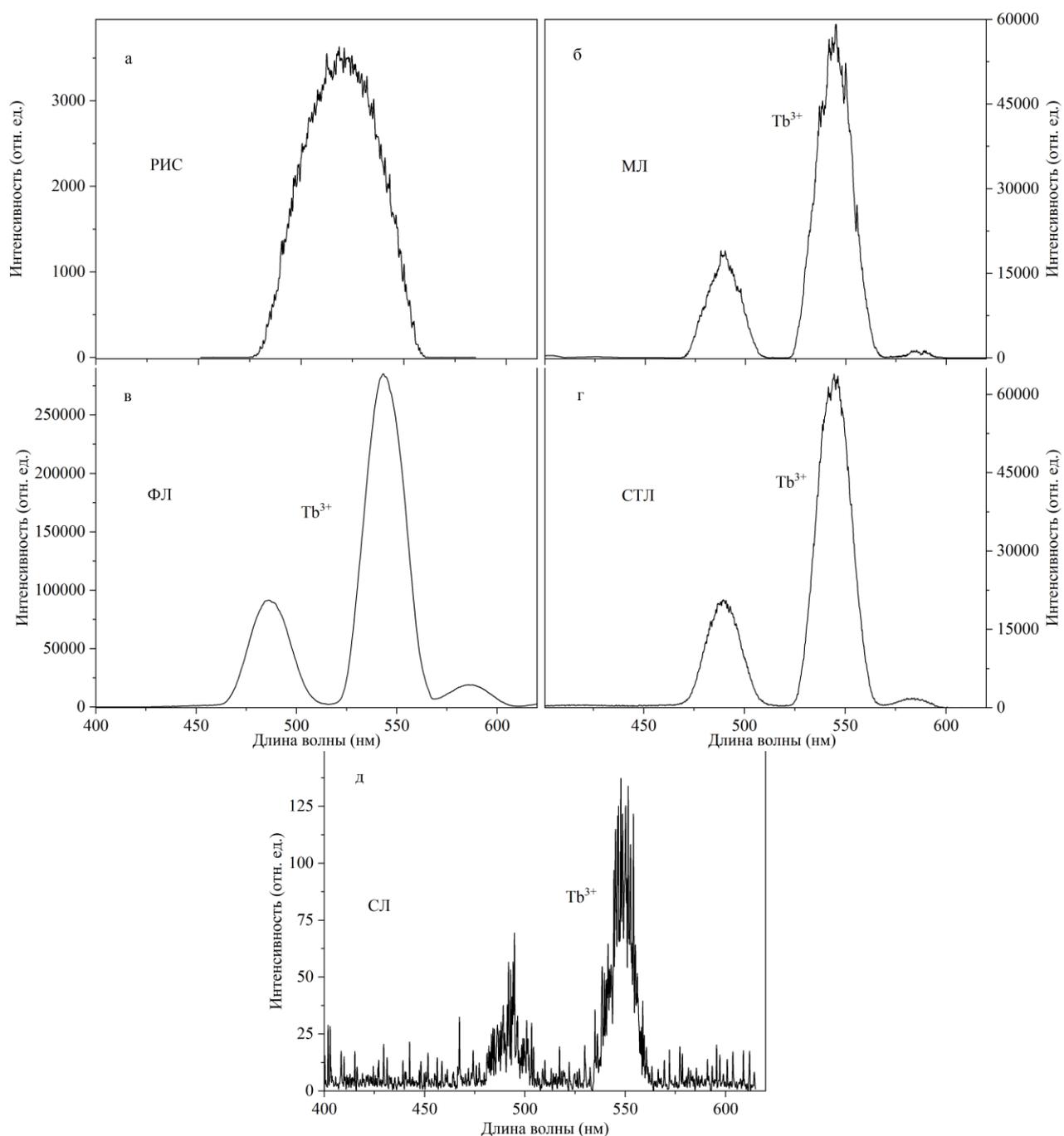


Рисунок 3.73 – Спектры: а) Радиолюминесцентный источник света; б) ТЛ кристаллов $Tb(acac)_3 \cdot H_2O$; в) ФЛ $Tb(acac)_3 \cdot H_2O$ ($\lambda_{возб}$ 220 нм); г) СТЛ водной суспензий $Tb(acac)_3 \cdot H_2O$; д) СЛ раствора хлорида тербия (0.15 моль/л, за вычетом континуума воды). $\Delta\lambda = 10$ нм для всех спектров

Отношение площадей интегральной интенсивности люминесценции Tb^{3+} и источника дает количество фотонов, излучаемых по направлению к монохроматору в единицу времени. Для сравнения интенсивностей

люминесценции образцов были проведены вычисления площадей под максимумами спектров с использованием формул нормального распределения (3.3), (3.4) и (3.5). Площадь под максимумами численно равно интегралу

$$S = \int I(\lambda) d\lambda \quad (3.7)$$

Общее число фотонов, излучаемых Tb^{3+} за 1 секунду, можно оценить по формуле:

$$N_{Tb^{3+}} = \frac{S_{Tb^{3+}} \cdot N_{PISC}}{S_{PISC}} \times \frac{4\pi}{\omega} \quad (3.8)$$

где $S_{(Tb^{3+})}$, S_{PISC} – 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 3.7.

Таблица 3.7 – 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

$$W_{lum} = \frac{N_{Tb^{3+}} h c}{\bar{\lambda}} \quad (3.9)$$

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 (3.9) 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.

Отсутствие линий молекулярного азота во время СТЛ суспензии $Tb(acac)_3$ свидетельствует о том, что разрядный механизм с образованием плазменных

каналов в трещинах или между поверхностями кристаллов (характерный для органических суспензий, см. предыдущие разделы и [318, 319]) не играет особой роли в формировании свечения во время ультразвукового воздействия на водные суспензии [615].

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 в [100, 102, 104], 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 [84], которая имеет место также в случае суспензий на органической основе [311].

Отметим также, что для рассмотренной нами СТЛ водной суспензии в смеси сульфида цинка и ацетилацетоната тербия не наблюдается сенсбилизация свечения Tb^{3+} , как это было показано в [674]. В данной работе найдено, что полупроводниковых люминофорах типа ZnS, легированных Ln^{3+} , эти ионы действуют как ловушки в наночастицах, которые заселяются в результате рекомбинации носителей заряда. Было показано, что сенсбилизация Ln^{3+} зависит от электронных свойств легированных наночастиц, а также от координационного окружения Ln^{3+} . В нашем случае ацетилацетонат тербия является отдельной частицей и Tb^{3+} не легирован в сульфид цинка. Ввиду большого расстояния между частицами рекомбинация носителей заряда не происходит, соответственно сенсбилизация эмиссии иона тербия отсутствует.

Таким образом, при сонотриболюминесценции водных суспензий мелкодисперсных частиц кристаллов сульфида цинка и ацетилацетоната тербия в спектре регистрируется интенсивная люминесценция, совпадающие со спектрами

фото- и триболоминесценции кристаллов. Интенсивность СТЛ $Tb(acac)_3 \cdot H_2O$ заметно превышает интенсивность СЛ воды и водных растворов солей тербия. Это связано с тем, что свечение во время СТЛ водной суспензии в отличие от СЛ (свечение, возбуждаемое в газовой фазе внутри кавитационного пузырька) происходит при рекомбинации зарядов в кристаллах, наэлектризованных во время высокоскоростных столкновениях частиц. Другой возможный способ возбуждения эмиттеров при СТЛ в водных суспензиях (электрический разряд) неэффективен, так как люминесценция N_2 для подобных суспензий отсутствует.

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 (наши исследования, а также [311, 321]) является основой для разработки нового метода сонотриболоминесцентной 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-, сонолюминесценцию) 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 сонотриболлюминесценция 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 сонотриболлюминесценции: 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 объёме кристалла наэлектризованного при деструкции.
- Обнаружен эффект усиления интенсивности триболлюминесценции большинства исследованных твердотельных материалов во время напуска в рабочую ячейку благородных газов, в спектре зарегистрированы линии *Ne, *Ne, *Ar, *Kr и *Xe, а также обнаружен продукт механохимической реакции ионизации *Xe⁺.
- Обнаружен изотопный эффект при триболлюминесценции в случае замены молекул H₂O на молекулы D₂O в кристаллогидратах сульфатов лантанидов. В спектрах триболлюминесценции изученных кристаллогидратов в атмосфере аргона в УФ области зарегистрированы полосы OH и OD радикала – продуктов механохимической реакции разложения кристаллизационной воды.
- Найдены реакции тушения газовой и твердотельной компоненты триболлюминесценции солей лантанидов газообразными (O₂, серосодержащие и углеводородные газы) и кристаллическими (нитрит и нитрат натрия, фуллерены

C_{60}/C_{70}) 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 C_2 и CH радикал, возникающие во время деструкции кристаллов соединений лантанидов в атмосфере метана, этана, этилена, ацетилена, пропана и бутана. Предложен механизм разложения углеводородных газов с возбуждением продуктов разложения C_2 и CH 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 C_2 (полос Свана) проведена оценка некоторых характеристик излучающей среды при триболюминесценции солей лантанидов в газовой фазе. Рассчитанные для разных углеводородных газов колебательные температуры $T_{колеб} \sim 4000-5000$ 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 сонотриболюминесценции газосодержащих суспензий регистрируется свечение иона Ln^{3+} , N_2 , N_2^+ и атомов благородных газов, а также зарегистрированы полосы OH , C_2 и CH – 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

*N₂ 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·H₂O. В спектрах сонотриболюминесценции сульфида цинка зарегистрирована широкая полоса ZnS с максимумом при 470 нм, для ацетилацетоната тербия – квазилинии иона Tb³⁺, совпадающие со спектрами их ФЛ, азотная компонента отсутствует. Показано, что интенсивность сонотриболюминесценции суспензий Tb(acac)₃·H₂O более чем в 400 раз выше солюминесценции водных растворов солей тербия. Возбуждение свечения Tb³⁺ 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.

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

Список сокращений и условных обозначений

ТЛ – триболюминесценция

СТЛ – сонотриболюминесценция

ФЛ – фотолюминесценция

СЛ – сонолюминесценция

МПСЛ – многопузырьковая сонолюминесценция

РЛ – радиоломинесценция

УФ – ультрафиолетовое излучение

Ln^{3+} – ион лантанида

λ – длина волны

$\Delta\lambda$ – спектральное разрешение (ширина щели спектрометра)

$\lambda_{\text{макс}}$ – длина волны, при максимальной интенсивности свечения

$\lambda_{\text{возб}}$ – длина волны возбуждения ФЛ

τ – время жизни возбужденного состояния

φ – квантовый выход фотолюминесценции

УЗ – ультразвук

ПАУ – полициклические ароматические (полиароматические) углеводороды

$\sim \nabla \rightarrow$ – механовоздействие (трибовоздействие)

–))) \rightarrow ультразвуковое воздействие

РСА – рентгеноструктурный анализ

ИК – оптическая спектроскопия в инфракрасной области

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп

ЖС – жидкий сцинтиллятор

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tao, Y. Organic host materials for phosphorescent organic light-emitting diodes / Y. Tao, C. Yang, J. Qin – DOI 10.1039/c0cs00160k // *Chemical Society Reviews*. – 2011. – V. 40, № 5. – P. 2943-2970.
2. Lee, J.H. Blue organic light-emitting diodes: current status, challenges, and future outlook / J.H. Lee, C.H. Chen, P.H. Lee [et al.] – DOI 10.1039/c9tc00204a // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2019. – V. 7, № 20. – P. 5874-5888.
3. Zheng, X.J. Efficient inkjet-printed blue OLED with boosted charge transport using host doping for application in pixelated display / X.J. Zheng, Y. Liu, Y.B. Zhu [et al.] – DOI 10.1016/j.optmat.2020.109755 // *Optical Materials*. – 2020. – V. 101.
4. Xie, Y.J. Triboluminescence: Recalling interest and new aspects / Y.J. Xie, Z. Li – DOI 10.1016/j.chempr.2018.01.001 // *Chem*. – 2018. – V. 4, № 5. – P. 943-971.
5. Di, B.H. Chen, Recent progress in organic mechanoluminescent materials / B.H. Di, Y.L. Chen – DOI 10.1016/j.ccllet.2017.08.043 // *Chinese Chemical Letters*. – 2018. – V. 29, № 2. – P. 245-251.
6. Berlman, I.B. Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules. / I.B. Berlman – 2d изд. – New York,: Academic Press, 1971. – xiv, 473 с.
7. White, J.S. Sucrose, HFCS, and fructose: History, manufacture, composition, applications, and production // *Fructose, high fructose corn syrup, sucrose and health* – Springer, 2014. – P. 13-33.
8. Walton, A.J. Triboluminescence / A.J. Walton – DOI 10.1080/00018737700101483 // *Advances in Physics*. – 1977. – V. 26, № 6. – P. 887-948.
9. Bacon, F. The advancement of learning. / F. Bacon – London: Macmillan and Company, Limited, 1605. – 376 с.
10. Harvey, E.N. A history of luminescence from the earliest times until 1900. / E.N. Harvey – Philadelphia: American Philosophical Society, 1957. – 698 с.

11. Zink, J.I. Triboluminescence of sugars / J.I. Zink, G.E. Hardy, J.E. Sutton – DOI 10.1021/j100544a007 // Journal of Physical Chemistry. – 1976. – V. 80, № 3. – P. 248-249.
12. Imhof, A. Triboluminescence / A. Imhof // Physikalische Zeitschrift. – 1917. – V. 18. – P. 78-91.
13. Longchambon, H. Study of the spectrum of the light emitted in the triboluminescence of sugar / H. Longchambon – DOI 10.1016/S0016-0032(23)90249-8 // Journal of the Franklin Institute. – 1923. – V. 195. – P. 269-270.
14. Longchambon, H. Recherches expérimentales sur les phénomènes de triboluminescence et de cristalloluminescence / H. Longchambon // Bulletin de Minéralogie. – 1925. – V. 48, № 2. – P. 130-214.
15. Inoue, T. Kunitomi, E. Shibata, Triboluminescence / T. Inoue, M. Kunitomi, E. Shibata // Hiroshima Journal of Sciences. – 1939. – V. 9. – P. 129-136.
16. Wick, F.G. Triboluminescence of sugar / F.G. Wick – DOI 10.1364/JOSA.30.000302 // Journal of the Optical Society of America. – 1940. – V. 30, № 7. – P. 302-306.
17. Alzetta, G. Excitation of triboluminescence by deformation of single crystals / G. Alzetta, I. Chudáček, R. Scarmozzino – DOI 10.1002/pssa.19700010417 // Physica Status Solidi (a). – 1970. – V. 1, № 4. – P. 775-785.
18. Chandra, B.P. Triboluminescence, a new tool to investigate fracture-initiation time of crystals under stress / B.P. Chandra, N. Periasamy, J.N. Das – DOI 10.1007/Bf02862891 // Pramana. – 1977. – V. 8, № 5. – P. 395-401.
19. Chandra, B.P. Kinetics of triboluminescence in sugar crystals / B.P. Chandra // Indian Journal of Pure & Applied Physics. – 1976. – V. 14, № 11. – P. 874-876.
20. Chandra, B.P. Kinetics of triboluminescence in crystals / B.P. Chandra – DOI 10.1088/0022-3727/10/11/017 // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1977. – V. 10, № 11. – P. 1531-1538.
21. Chandra, B.P. Triboluminescence and the dynamics of crystal fracture / B.P. Chandra, J.I. Zink – DOI 10.1103/PhysRevB.21.816 // Physical Review B. – 1980. – V. 21, № 2. – P. 816-826.

22. Chandra, B.P. Strength of crystals of small dimensions and their triboluminescence / B.P. Chandra, P.R. Tutakne, R.D. Verma, M. Elyas – DOI 10.1002/crat.19780130110 // Kristall und Technik. – 1978. – V. 13, № 1. – P. 71-79.

23. Dickinson, J.T. Electron and positive-ion emission accompanying fracture of wint-o-green lifesavers and single-crystal sucrose / J.T. Dickinson, L.B. Brix, L.C. Jensen – DOI 10.1021/j150653a007 // Journal of Physical Chemistry. – 1984. – V. 88, № 9. – P. 1698-1701.

24. Tsuboi, Y. Laser-induced shock wave can spark triboluminescence of amorphous sugars / Y. Tsuboi, T. Seto, N. Kitamura – DOI 10.1021/jp8002504 // Journal of Physical Chemistry A. – 2008. – V. 112, № 29. – P. 6517-6521.

25. Aman, S. Streletskii, Fast modification of microdischarge emission bands by fracture of sugar / S. Aman, J. Tomas, A. Streletskii – DOI 10.1088/0256-307x/28/8/087802 // Chinese Physics Letters. – 2011. – V. 28, № 8.

26. Imashuku, S. Mechanical stress X-ray emission from crystal sugar / S. Imashuku, S. Matsuoka, K. Yokoi, J. Kawai – DOI 10.1002/xrs.2566 // X-Ray Spectrometry. – 2014. – V. 43, № 6. – P. 367-369.

27. Xu, C.N. Direct view of stress distribution in solid by mechanoluminescence / C.N. Xu, T. Watanabe, M. Akiyama, X.G. Zheng – DOI 10.1063/1.123865 // Applied Physics Letters. – 1999. – V. 74, № 17. – P. 2414-2416.

28. Jha, P. Fracto- mechanoluminescence of sugar crystals measured with different techniques / P. Jha, A. Khare, P. Singh, S.K. Nema – DOI 10.1016/j.jlumin.2020.117176 // Journal of Luminescence. – 2020. – V. 222.

29. Ubba, E. Organic mechanoluminescence with aggregation-induced emission / E. Ubba, Y. Tao, Z.Y. Yang [et al.] – DOI 10.1002/asia.201800926 // Chemistry–An Asian Journal. – 2018. – V. 13, № 21. – P. 3106-3121.

30. Mukherjee, S. Renaissance of organic triboluminescent materials / S. Mukherjee, P. Thilagar – DOI 10.1002/anie.201811542 // Angewandte Chemie-International Edition. – 2019. – V. 58, № 24. – P. 7922-7932.

31. Xie, Y.J. The development of mechanoluminescence from organic compounds: breakthrough and deep insight / Y.J. Xie, Z. Li – DOI

10.1039/c9qm00580c // Materials Chemistry Frontiers. – 2020. – V. 4, № 2. – P. 317-331.

32. Zink, J.I. Triboluminescence of hexaphenylcarbodiphosphorane. Emission from a molecular excited state populated by mechanical stress / J.I. Zink, W.C. Kaska – DOI 10.1021/ja00803a053 // Journal of the American Chemical Society. – 1973. – V. 95, № 22. – P. 7510-7512.

33. Hardy, G.E. Structure and triboluminescence of polymorphs of hexaphenylcarbodiphosphorane / G.E. Hardy, J.I. Zink, W.C. Kaska, J.C. Baldwin – DOI 10.1021/ja00493a035 // Journal of the American Chemical Society. – 1978. – V. 100, № 25. – P. 8001-8002.

34. Hardy, G.E. Triboluminescence-structure relationships in polymorphs of hexaphenylcarbodiphosphorane and anthranilic acid, molecular-crystals, and salts / G.E. Hardy, W.C. Kaska, B.P. Chandra, J.I. Zink – DOI 10.1021/ja00395a014 // Journal of the American Chemical Society. – 1981. – V. 103, № 5. – P. 1074-1079.

35. Zink, J.I. Triboluminescence of coumarin. Fluorescence and dynamic spectral features excited by mechanical stress / J.I. Zink, W. Klimt – DOI 10.1021/ja00821a064 // Journal of the American Chemical Society. – 1974. – V. 96, № 14. – P. 4690-4692.

36. Zink, J.I. Tribophosphorescence from nonphotophosphorescent crystals / J.I. Zink – DOI 10.1021/ja00828a048 // Journal of the American Chemical Society. – 1974. – V. 96, № 21. – P. 6775-6777.

37. Hardy, G.E. Triboluminescence spectroscopy of aromatic-compounds / G.E. Hardy, J.C. Baldwin, J.I. Zink [et al.] – DOI 10.1021/ja00453a002 // Journal of the American Chemical Society. – 1977. – V. 99, № 11. – P. 3552-3558.

38. Zink, J.I. Triboluminescence / J.I. Zink – DOI 10.1021/ar50128a001 // Accounts of Chemical Research. – 1978. – V. 11, № 8. – P. 289-295.

39. Nowak, R. Pyroelectric Properties of the Molecular-Crystal N-Isopropylcarbazole / R. Nowak, R. Poprawski – Doi 10.1080/07315178408202421 // Ferroelectrics Letters Section. – 1984. – V. 1, № 5-6. – P. 175-178.

40. Kitamura, N. Triboluminescence in N-Alkyl and N-Alkyl-3-Substituted Carbazole Crystals / N. Kitamura, O. Saravari, H.B. Kim, S. Tazuke – DOI

10.1016/0009-2614(86)85172-7 // *Chemical Physics Letters*. – 1986. – V. 125, № 4. – P. 360-363.

41. Mu, Y.X. Mechano-induced persistent room-temperature phosphorescence from purely organic molecules / Y.X. Mu, Z.Y. Yang, J.R. Chen [et al.] – DOI 10.1039/c8sc00429c // *Chemical Science*. – 2018. – V. 9, № 15. – P. 3782-3787.

42. Yang, J. Elucidating the excited state of mechanoluminescence in organic luminogens with room-temperature phosphorescence / J. Yang, X.M. Gao, Z.L. Xie [et al.] – DOI 10.1002/anie.201708119 // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 2017. – V. 56, № 48. – P. 15299-15303.

43. Wakchaure, V.C. Mechano-responsive room temperature luminescence variations of boron conjugated pyrene in air / V.C. Wakchaure, K.C. Ranjeesh, Goudappagouda [et al.] – DOI 10.1039/c8cc03494j // *Chemical Communications*. – 2018. – V. 54, № 47. – P. 6028-6031.

44. Wang, J. Bromine-substituted fluorene: Molecular structure, Br–Br interactions, room-temperature phosphorescence, and tricolor triboluminescence / J. Wang, C. Wang, Y. Gong [et al.] – DOI 10.1002/ange.201811660 // *Angewandte Chemie*. – 2018. – V. 130, № 51. – P. 17063-17068.

45. Huang, Q.Q. Photo-induced phosphorescence and mechanoluminescence switching in a simple purely organic molecule / Q.Q. Huang, X.F. Mei, Z.L. Xie [et al.] – DOI 10.1039/c8tc06202a // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2019. – V. 7, № 9. – P. 2530-2534.

46. Sweeting, L.M. Crystal-Structure and Triboluminescence .1. 9-Anthryl Carbinols / L.M. Sweeting, A.L. Rheingold – DOI 10.1021/j100331a022 // *Journal of Physical Chemistry*. – 1988. – V. 92, № 20. – P. 5648-5655.

47. Sweeting, L.M. Crystal structure and triboluminescence .2. 9-anthracenecarboxylic acid and its esters / L.M. Sweeting, A.L. Rheingold, J.M. Gingerich [et al.] – DOI 10.1021/cm960438r // *Chemistry of Materials*. – 1997. – V. 9, № 5. – P. 1103-1115.

48. Nowak, R. Efficient triboluminescence in N-isopropylcarbazole / R. Nowak, A. Krajewska, M. Samoc – DOI 10.1016/0009-2614(83)87085-7 // *Chemical Physics Letters*. – 1983. – V. 94, № 3. – P. 270-271.

49. Wu, W. Triboluminescence of 3,6-dibromocarbazole / W. Wu, T. Narisawa, S. Hayashi – DOI 10.1143/Jap.40.1294 // *Japanese Journal of Applied Physics Part 1- Regular Papers Brief Communications & Review Papers*. – 2001. – V. 40, № 3a. – P. 1294-1296.

50. Nakayama, H. Crystal Structures and Triboluminescence Based on Trifluoromethyl and Pentafluorosulfanyl Substituted Asymmetric N-Phenyl Imide Compounds / H. Nakayama, J. Nishida, N. Takada [et al.] – DOI 10.1021/cm202650u // *Chemistry of Materials*. – 2012. – V. 24, № 4. – P. 671-676.

51. Feng, J. Synthesis and application of rylene imide dyes as organic semiconducting materials / J. Feng, W. Jiang, Z. Wang – DOI 10.1002/asia.201701424 // *Chemistry–An Asian Journal*. – 2018. – V. 13, № 1. – P. 20-30.

52. Nishida, J. Phthalimide Compounds Containing a Trifluoromethylphenyl Group and Electron-Donating Aryl Groups: Color-Tuning and Enhancement of Triboluminescence / J. Nishida, H. Ohura, Y. Kita [et al.] – DOI 10.1021/acs.joc.5b02191 // *Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – V. 81, № 2. – P. 433-441.

53. Hong, Y.N. Aggregation-induced emission / Y.N. Hong, J.W.Y. Lam, B.Z. Tang – DOI 10.1039/c1cs15113d // *Chemical Society Reviews*. – 2011. – V. 40, № 11. – P. 5361-5388.

54. Mei, J. Aggregation-induced emission: The whole is more brilliant than the parts / J. Mei, Y.N. Hong, J.W.Y. Lam [et al.] – DOI 10.1002/adma.201401356 // *Advanced Materials*. – 2014. – V. 26, № 31. – P. 5429-5479.

55. Xu, S.D. An organic molecule with asymmetric structure exhibiting aggregation-induced emission, delayed fluorescence, and mechanoluminescence / S.D. Xu, T.T. Liu, Y.X. Mu [et al.] – DOI 10.1002/anie.201409767 // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 2015. – V. 54, № 3. – P. 874-878.

56. Xu, B.J. Very bright mechanoluminescence and remarkable mechanochromism using a tetraphenylethene derivative with aggregation-induced emission / B.J. Xu, J.J. He, Y.X. Mu [et al.] – DOI 10.1039/c5sc00466g // *Chemical Science*. – 2015. – V. 6, № 5. – P. 3236-3241.

57. Wang, C. A stable tetraphenylethene derivative: aggregation-induced emission, different crystalline polymorphs, and totally different mechanoluminescence properties / C. Wang, B.J. Xu, M.S. Li [et al.] – DOI 10.1039/c6mh00025h // *Materials Horizons*. – 2016. – V. 3, № 3. – P. 220-225.

58. Xu, B.J. Achieving very bright mechanoluminescence from purely organic luminophores with aggregation-induced emission by crystal design / B.J. Xu, W.L. Li, J.J. He [et al.] – DOI 10.1039/c6sc01325b // *Chemical Science*. – 2016. – V. 7, № 8. – P. 5307-5312.

59. Xie, Y.J. Mechanoluminescence from pure hydrocarbon AIEgen / Y.J. Xie, J. Tu, T.Q. Zhang [et al.] – DOI 10.1039/c7cc04663d // *Chemical Communications*. – 2017. – V. 53, № 82. – P. 11330-11333.

60. Fang, M.M. Triphenylamine derivatives: different molecular packing and the corresponding mechanoluminescent or mechanochromism property / M.M. Fang, J. Yang, Q.Y. Liao [et al.] – DOI 10.1039/c7tc03641h // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2017. – V. 5, № 38. – P. 9879-9885.

61. Sun, Q.K. Bright NUV mechanofluorescence from a terpyridine-based pure organic crystal / Q.K. Sun, L.L. Tang, Z.Z. Zhang [et al.] – DOI 10.1039/c7cc08064f // *Chemical Communications*. – 2018. – V. 54, № 1. – P. 94-97.

62. Zhang, K. Touch-sensitive mechanoluminescence crystals comprising a simple purely organic molecule emit bright blue fluorescence regardless of crystallization methods / K. Zhang, Q.K. Sun, Z.Z. Zhang [et al.] – DOI 10.1039/c8cc02513d // *Chemical Communications*. – 2018. – V. 54, № 41. – P. 5225-5228.

63. Neena, K.K. Diarylboryl-phenothiazine based multifunctional molecular siblings / K.K. Neena, P. Sudhakar, K. Dipak, P. Thilagar – DOI 10.1039/c6cc09717k // *Chemical Communications*. – 2017. – V. 53, № 26. – P. 3641-3644.

64. Neena, K.K. Replacing the non-polarized C=C bond with an isoelectronic polarized B-N unit for the design and development of smart materials / K.K. Neena, P. Thilagar – DOI 10.1039/c6tc04470k // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2016. – V. 4, № 48. – P. 11465-11473.

65. Kalluvettukuzhy, N.K. Bistable polyaromatic aminoboranes: Bright solid state emission and mechanochromism / N.K. Kalluvettukuzhy, P. Thilagar – DOI 10.1021/acs.organomet.7b00332 // *Organometallics*. – 2017. – V. 36, № 14. – P. 2692-2701.

66. Yang, J. AIEgen with fluorescence-phosphorescence dual mechanoluminescence at room temperature / J. Yang, Z.C. Ren, Z.L. Xie [et al.] – DOI 10.1002/anie.201610453 // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 2017. – V. 56, № 3. – P. 880-884.

67. Sabbatini, N. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices / N. Sabbatini, M. Guardigli, J.M. Lehn – DOI 10.1016/0010-8545(93)85056-A // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1993. – V. 123, № 1-2. – P. 201-228.

68. Каткова, М.А. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов / М.А. Каткова, А.Г. Витухновский, М.Н. Бочкарев // *Успехи химии*. – 2005. – Т. 74, № 12. – С. 1193-1215.

69. Bunzli, J.C.G. Taking advantage of luminescent lanthanide ions / J.C.G. Bunzli, C. Piguet – DOI 10.1039/b406082m // *Chemical Society Reviews*. – 2005. – V. 34, № 12. – P. 1048-1077.

70. Bunzli, J.C.G. Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging / J.C.G. Bunzli – DOI 10.1021/cr900362e // *Chemical Reviews*. – 2010. – V. 110, № 5. – P. 2729-2755.

71. Comby, S. Chapter 235 Lanthanide near-infrared luminescence in molecular probes and devices // *Handbook on the physics and chemistry of rare earths* / K.A. Gschneidner, J.-C. Bünzli, V.K. Pecharsky Elsevier, 2007. – P. 217-470.

72. Bunzli, J.C.G. Lanthanide mechanoluminescence / J.C.G. Bunzli, K.L. Wong – DOI 10.1016/j.jre.2017.09.005 // Journal of Rare Earths. – 2018. – V. 36, № 1. – P. 1-41.

73. Eliseeva, S.V. Lanthanide luminescence for functional materials and biosciences / S.V. Eliseeva, J.C.G. Bunzli – DOI 10.1039/b905604c // Chemical Society Reviews. – 2010. – V. 39, № 1. – P. 189-227.

74. Jang, H. Synthesis and characterization of dinuclear europium complexes showing pure red electroluminescence / H. Jang, C.H. Shin, B.J. Jung [et al.] – DOI 10.1002/ejic.200500438 // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2006. – V. 2006, № 4. – P. 718-725.

75. Binnemans, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials / K. Binnemans – DOI 10.1021/cr8003983 // Chemical Reviews. – 2009. – V. 109, № 9. – P. 4283-4374.

76. Wang, H.H. Gong, Synthesis, characteristics and luminescent properties of a new europium(III) organic complex applied in near UV LED / H.H. Wang, P. He, H.G. Yan, M.L. Gong – DOI 10.1016/j.snb.2011.04.049 // Sensors and Actuators B-Chemical. – 2011. – V. 156, № 1. – P. 6-11.

77. Görlich, P. Spectroscopic properties of activated laser crystals (I) / P. Görlich, H. Karras, G. Kötz, R. Lehmann – DOI 10.1002/pssb.19640050302 // Physica Status Solidi (b). – 1964. – V. 5, № 3. – P. 437-461.

78. Carnall, W.T. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} / W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak – DOI 10.1063/1.1669893 // The Journal of Chemical Physics. – 1968. – V. 49, № 10. – P. 4424-4442.

79. Carnall, W.T. Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions. II. Gd^{3+} / W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak – DOI 10.1063/1.1669894 // The Journal of Chemical Physics. – 1968. – V. 49, № 10. – P. 4443-4446.

80. Carnall, W.T. Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions. III. Tb^{3+} / W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak – DOI 10.1063/1.1669895 // The Journal of Chemical Physics. – 1968. – V. 49, № 10. – P. 4447-4449.

81. Carnall, W.T. Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions. IV. Eu^{3+} / W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak – DOI 10.1063/1.1669896 // The Journal of Chemical Physics. – 1968. – V. 49, № 10. – P. 4450-4455.

82. Hurt, C.R. High intensity triboluminescence in europium tetrakis (dibenzoylmethide)-triethylammonium / C.R. Hurt, N. McAvoy, S. Bjorklund, N. Filipescu – DOI 10.1038/212179b0 // Nature. – 1966. – V. 212, № 5058. – P. 179-180.

83. Rheingold, A.L. Crystal-structures of 3 brilliantly triboluminescent centrosymmetric lanthanide complexes - piperidinium tetrakis(benzoylacetato)europate, hexakis(antipyrine)terbium triiodide, and hexaaquadichloroterbium chloride / A.L. Rheingold, W. King – DOI 10.1021/ic00308a025 // Inorganic Chemistry. – 1989. – V. 28, № 9. – P. 1715-1719.

84. Булгаков, Р.Г. Триболоминесценция ацетилацетонатов лантанидов / Р.Г. Булгаков, С.П. Кулешов, А.Н. Зюзлов, Р.Р. Вафин // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2004. № 12. – С. 2602-2604.

85. Binnemans, K. Chapter 225 - Rare-earth beta-diketonates // Handbook on the physics and chemistry of rare earths / K.A. Gschneidner, J.-C.G. Bünzli, V.K. PecharskyElsevier, 2005. – P. 107-272.

86. Brito, F.H. Luminescence phenomena involving metal enolates // Chem. Met. Enolates, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany / J. Zabicky, 2009. – P. 131-177.

87. Bhat, K.N. Triboluminescent research review of europium dibenzoylmethide triethylammonium (EuD_4TEA) and related materials / K.N. Bhat, R.S. Fontenot, W.A. Hollerman, M.D. Aggarwal // International Journal of Chemistry. – 2012. – V. 1, № 1. – P. 100-118.

88. Olawale, D.O. Triboluminescence: Theory, synthesis, and application. / D.O. Olawale, O.O.I. Okoli, R.S. Fontenot, W.A. Hollerman – Springer International Publishing Switzerland: Springer Cham, 2016. – 444 с.

89. Li, X.-L. Synthesis, crystal structures and triboluminescence of a pair of Eu(III) -based enantiomers / X.-L. Li, Y. Zheng, J.-L. Zuo [et al.] – DOI 10.1016/j.poly.2007.07.047 // Polyhedron. – 2007. – V. 26, № 18. – P. 5257-5262.

90. Teotonio, E.E.S. Evaluation of intramolecular energy transfer process in the lanthanide(III) bis- and tris-(TTA) complexes: Photoluminescent and triboluminescent behavior / E.E.S. Teotonio, G.M. Fett, H.F. Brito [et al.] – DOI 10.1016/j.jlumin.2007.07.005 // Journal of Luminescence. – 2008. – V. 128, № 2. – P. 190-198.

91. Eliseeva, S.V. Highly luminescent and triboluminescent coordination polymers assembled from lanthanide β -diketonates and aromatic bidentate O-donor ligands / S.V. Eliseeva, D.N. Pleshkov, K.A. Lyssenko [et al.] – DOI 10.1021/ic100974e // Inorganic Chemistry. – 2010. – V. 49, № 20. – P. 9300-9311.

92. Chen, X.F. Triboluminescence and crystal structures of non-ionic europium complexes / X.F. Chen, X.H. Zhu, Y.H. Xu [et al.] – DOI 10.1039/a904411f // Journal of Materials Chemistry. – 1999. – V. 9, № 11. – P. 2919-2922.

93. Li, D.P. Synthesis and physical properties of two chiral terpyridyl europium(III) complexes with distinct crystal polarity / D.P. Li, C.H. Li, J. Wang [et al.] – DOI 10.1002/ejic.200900655 // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2009. – V. 2009, № 32. – P. 4844-4849.

94. Zeng, X.R. Triboluminescent spectrum and crystal structure of a europate complex with the most intensely triboluminescent emission at ambient temperature / X.R. Zeng, R.G. Xiong, X.Z. You, K.K. Cheung – DOI 10.1016/S1387-7003(00)00084-8 // Inorganic Chemistry Communications. – 2000. – V. 3, № 7. – P. 341-344.

95. Fontenot, R.S. Aggarwal, Synthesis and characterization of highly triboluminescent doped europium tetrakis compounds / R.S. Fontenot, W.A. Hollerman, K.N. Bhat, M.D. Aggarwal – DOI 10.1016/j.jlumin.2012.02.027 // Journal of Luminescence. – 2012. – V. 132, № 7. – P. 1812-1818.

96. Fontenot, R.S. Triboluminescent properties of dysprosium doped europium dibenzoylmethide triethylammonium / R.S. Fontenot, K.N. Bhat, W.A. Hollerman [et al.] – DOI 10.1149/2.030309jss // ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2013. – V. 2, № 9. – P. P384-P388.

97. Biju, S. Brilliant photoluminescence and triboluminescence from ternary complexes of DyIII and TbIII with 3-phenyl-4-propanoyl-5-isoxazolonate and a bidentate phosphine oxide coligand / S. Biju, N. Gopakumar, J.C.G. Bünzli [et al.] – DOI 10.1021/ic400913f // *Inorganic Chemistry*. – 2013. – V. 52, № 15. – P. 8750-8758.

98. Fontenot, R.S. Aggarwal, Effects of added uranium on the triboluminescent properties of europium dibenzoylmethide triethylammonium / R.S. Fontenot, W.A. Hollerman, K.N. Bhat, M.D. Aggarwal – DOI 10.1016/j.jlumin.2012.07.042 // *Journal of Luminescence*. – 2013. – V. 134. – P. 477-482.

99. George, T.M. Reddy, Bright red luminescence and triboluminescence from PMMA-doped polymer film materials supported by Eu^{3+} -triphenylphosphine based β -diketonate and 4,5-bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene oxide / T.M. George, M.J. Sajan, N. Gopakumar, M.L.P. Reddy – DOI 10.1016/j.jphotochem.2015.11.016 // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2016. – V. 317. – P. 88-99.

100. Wong, H.Y. Mechanistic investigation of inducing triboluminescence in lanthanide(III) beta-diketonate complexes / H.Y. Wong, W.S. Lo, W.T.K. Chan, G.L. Law – DOI 10.1021/acs.inorgchem.7b00273 // *Inorganic Chemistry*. – 2017. – V. 56, № 9. – P. 5135-5140.

101. Буквецкий, Б.В. Кристаллическая структура и триболомлюминесценция тетракистеноилтрифторацетонатов европиата тетраэтиламмония / Б.В. Буквецкий, Н.В. Петроченкова, А.Г. Мирочник // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2015. № 10. – С. 2427-2432.

102. Bukvetskii, B.V. Triboluminescence and crystal structure of the centrosymmetric complex $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_2(\text{Acac})(\text{Phen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ / B.V. Bukvetskii, A.S. Shishov, A.G. Mirochnik – DOI 10.1002/bio.3110 // *Luminescence*. – 2016. – V. 31, № 7. – P. 1329-1334.

103. Bukvetskii, B.V. Crystal structure, luminescence and triboluminescence of the complex $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2\text{3hmpa}]\text{NO}_3$ center dot HQuin / B.V. Bukvetskii, I.V. Kalinovskaya – DOI 10.1007/s10895-016-2009-7 // *Journal of Fluorescence*. – 2017. – V. 27, № 3. – P. 773-779.

104. Bukvetskii, B.V. Triboluminescence and crystal structure of centrosymmetric complex $Tb(AcAc)_3Phen$ / B.V. Bukvetskii, A.G. Mirochnik, A.S. Shishov – DOI 10.1016/j.jlumin.2017.10.074 // Journal of Luminescence. – 2018. – V. 195. – P. 44-48.

105. Bukvetskii, B.V. Structural model for intrinsic mechanoluminescence of Sm(III) complex / B.V. Bukvetskii, A.G. Mirochnik, P.A. Zhikhareva – DOI 10.1016/j.ica.2018.09.010 // Inorganica Chimica Acta. – 2018. – V. 483. – P. 565-570.

106. Буквецкий, Б.В. Кристаллическая структура, люминесценция и триболоминесценция комплекса $[Eu_2(Quin)_4 2H_2O 2Dipy]_2(NO_3)_2 2H_2O$ / Б.В. Буквецкий, И.В. Калиновская – DOI 10.1134/S0030400X19090054 // Оптика и спектроскопия. – 2019. – Т. 127, № 3. – С. 412-419.

107. Sweeting, L.M. Crystal disorder and triboluminescence - triethylammonium tetrakis(dibenzoylmethanato)europate / L.M. Sweeting, A.L. Rheingold – DOI 10.1021/ja00243a017 // Journal of the American Chemical Society. – 1987. – V. 109, № 9. – P. 2652-2658.

108. Chen, X.F. Crystal structure and triboluminescence spectrum of a centrosymmetric lanthanide complex imidazolium tetrakis(dibenzoylmethanato)europate / X.F. Chen, S.H. Liu, Z. Yu [et al.] – DOI 10.1080/00958979908023067 // Journal of Coordination Chemistry. – 1999. – V. 47, № 2. – P. 349-358.

109. Zhu, W.G. Red mechanoluminescence and photoluminescence from novel europium complexes / W.G. Zhu, T.S. Yuan, X.Q. Wei [et al.] // Chinese Chemical Letters. – 2000. – V. 11, № 7. – P. 635-638.

110. Cotton, F.A. Refutation of an alleged example of a disordered but centrosymmetric triboluminescent crystal / F.A. Cotton, L.M. Daniels, P.L. Huang – DOI 10.1016/S1387-7003(01)00202-7 // Inorganic Chemistry Communications. – 2001. – V. 4, № 6. – P. 319-321.

111. Xiong, R.G. Synthesis and characterization of the firstly observed two brilliantly triboluminescent lanthanide complexes: 2-hydroxyethylammonium and pyrrolidinium tetrakis(dibenzoylmethide) europate(III). Crystal structure of one

brilliantly triboluminescent acentric complex: dimethylbenzylammonium tetrakis(dibenzoylmethide)europate / R.G. Xiong, X.Z. You – DOI 10.1016/S1387-7003(02)00519-1 // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2002. – V. 5, № 9. – P. 677-681.

112. Duignan, J.P. Do triboluminescence spectra really show a spectral shift relative to photoluminescence spectra? / J.P. Duignan, I.D.H. Oswald, I.C. Sage [et al.] – DOI 10.1016/S0022-2313(01)00412-4 // *Journal of Luminescence*. – 2002. – V. 97, № 2. – P. 115-126.

113. Deng, R.P. Investigation of triboluminescence of Sm(TTA)₃phen and the relationship between triboluminescence phenomena of rare earth complexes and properties of ligands / R.P. Deng, J.B. Yu, H.J. Zang [et al.] // *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*. – 2007. – V. 28, № 6. – P. 1005-1008.

114. Hollerman, W.A. Comparison of triboluminescent emission yields for 27 luminescent materials / W.A. Hollerman, R.S. Fontenot, K.N. Bhat [et al.] – DOI 10.1016/j.optmat.2012.03.011 // *Optical Materials*. – 2012. – V. 34, № 9. – P. 1517-1521.

115. Fontenot, R.S. Incorporating strongly triboluminescent europium dibenzoylmethide triethylammonium into simple polymers / R.S. Fontenot, W.A. Hollerman, K.N. Bhat [et al.] – DOI 10.1038/pj.2013.78 // *Polymer Journal*. – 2014. – V. 46, № 2. – P. 111-116.

116. Akerboom, S. Structure, photo- and triboluminescence of the lanthanoid dibenzoylmethanates: HNEt₃[Ln(dbm)₄] / S. Akerboom, M.S. Meijer, M.A. Siegler [et al.] – DOI 10.1016/j.jlumin.2013.07.065 // *Journal of Luminescence*. – 2014. – V. 145. – P. 278-282.

117. Bhat, K.N. Measurement of the triboluminescent properties for europium and samarium tetrakis dibenzoylmethide triethylammonium / K.N. Bhat, R.S. Fontenot, R. Surabhi [et al.] – DOI 10.1007/s13391-014-3378-1 // *Electronic Materials Letters*. – 2014. – V. 10, № 6. – P. 1149-1153.

118. Fontenot, R.S. Effects of added dibutyl phosphate on the luminescent properties of europium tetrakis dibenzoylmethide triethylammonium / R.S. Fontenot,

K.N. Bhat, C.A. Owens [et al.] – DOI 10.1016/j.jlumin.2014.10.026 // Journal of Luminescence. – 2015. – V. 158. – P. 428-434.

119. Bhat, K.N. Effects of water on the triboluminescent properties of europium tetrakis dibenzoylmethide triethylammonium / K.N. Bhat, R.S. Fontenot, W.A. Hollerman, M.D. Aggarwal – DOI 10.1149/2.0231606jss // ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2016. – V. 5, № 6. – P. R110-R113.

120. Szukalski, A. Triboluminescence phenomenon based on the metal complex compounds—A short review / A. Szukalski, A. Kabanski, J. Goszyk [et al.] – DOI 10.3390/ma14237142 // Materials. – 2021. – V. 14, № 23. – P. 7142.

121. Zhu, W. Triboluminescent complexes of rare earth. (I). Ternary complexes of samarium(3+), europium(3+) and terbium(3+) with thenoyltrifluoroacetone and triphenylphosphine oxide / W. Zhu, X. Li // Beijing Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban. – 1990. – P. 39.

122. Chen, X.-F. Crystal structures and triboluminescent activities of samarium(III) complexes / X.-F. Chen, X.-H. Zhu, W. Chen [et al.] – DOI 10.1080/00958970008022578 // Journal of Coordination Chemistry. – 2000. – V. 52, № 2. – P. 97-110.

123. Hirai, Y. Lifetimes of lanthanide(III) triboluminescence excited by aerodynamic shock waves / Y. Hirai, A. Kotani, H. Sakaue [et al.] – DOI 10.1021/acs.jpcc.9b08349 // The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – V. 123, № 44. – P. 27251-27256.

124. Hatanaka, M. Organic linkers control the thermosensitivity of the emission intensities from Tb(III) and Eu(III) in a chameleon polymer / M. Hatanaka, Y. Hirai, Y. Kitagawa [et al.] – DOI 10.1039/C6SC03006H // Chemical Science. – 2017. – V. 8, № 1. – P. 423-429.

125. Bazhin, D.N. Dinuclear lanthanide-lithium complexes based on fluorinated beta-diketonate with acetal group: magnetism and effect of crystal packing on mechanoluminescence / D.N. Bazhin, Y.S. Kudyakova, A.S. Bogomyakov [et al.] – DOI 10.1039/c8qi00772a // Inorganic Chemistry Frontiers. – 2019. – V. 6, № 1. – P. 40-49.

126. Kudyakova, Y.S. The Impact of the alkali metal ion on the crystal structure and (mechano)luminescence of terbium(III) tetrakis(beta-diketonates) / Y.S. Kudyakova, P.A. Slepukhin, M.S. Valova [et al.] – DOI 10.1002/ejic.202000062 // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2020. – V. 2020, № 6. – P. 523-531.

127. Cheng, X.F. Synthesis, photoluminescence and triboluminescence of [Eu(DBM)₄]MPy / X.F. Cheng, S.H. Liu, J. Ma // Chinese Journal of Inorganic Chemistry. – 1999. – V. 15, № 2. – P. 252-254.

128. Clegg, W. Two isostructural triboluminescent lanthanide complexes / W. Clegg, I. Sage, I. Oswald [et al.] – DOI 10.1107/S0108270100011641 // Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry. – 2000. – V. 56. – P. 1323-1325.

129. Takada, N. Mechanoluminescence from piezoelectric crystals of an europium complex / N. Takada, S. Hieda, J. Sugiyama [et al.] – DOI 10.1016/S0379-6779(99)00315-X // Synthetic Metals. – 2000. – V. 111. – P. 587-590.

130. Chen, X.F. Triboluminescence and crystal structures of europium(III) complexes / X.F. Chen, C.Y. Duan, X.H. Zhu [et al.] – DOI 10.1016/S0254-0584(01)00299-1 // Materials Chemistry and Physics. – 2001. – V. 72, № 1. – P. 11-15.

131. Zheng, Z.P. A triboluminescent europium(III) complex / Z.P. Zheng, J.F. Wang, H. Liu [et al.] – DOI 10.1107/S0108270101016432 // Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. – 2002. – V. 58. – P. M50-M52.

132. Chen, X.F. Crystal structure and triboluminescence spectrum of a μ_2 -(ONC₅H₅) bridging dinuclear europium(III) complex / X.F. Chen, X.H. Zhu, Y.H. Xu [et al.] – DOI 10.1080/00958970211908 // Journal of Coordination Chemistry. – 2002. – V. 55, № 4. – P. 421-428.

133. Cotton, F.A. Further observations on the non-rigorous relationship between triboluminescence and crystal centricity / F.A. Cotton, P.L. Huang – DOI 10.1016/S0020-1693(02)01379-8 // Inorganica Chimica Acta. – 2003. – V. 346. – P. 223-226.

134. Bukvetskii, B.V. Crystal structure and triboluminescence of the [Eu(TTA)₂(NO₃)(TPPO)₂] complex / B.V. Bukvetskii, A.G. Mirochnik, P.A.

Zhikhareva, V.E. Karasev – DOI 10.1007/s10947-006-0340-6 // Journal of Structural Chemistry. – 2006. – V. 47, № 3. – P. 575-580.

135. Zhang, J.-C. Trap-controlled mechanoluminescent materials / J.-C. Zhang, X. Wang, G. Marriott, C.-N. Xu – DOI 10.1016/j.pmatsci.2019.02.001 // Progress in Materials Science. – 2019. – V. 103. – P. 678-742.

136. Feng, A. A review of mechanoluminescence in inorganic solids: compounds, mechanisms, models and applications / A. Feng, P.F. Smet – DOI 10.3390/ma11040484 // Materials. – 2018. – V. 11, № 4. – 484.

137. Jha, P. Survey of the literature on mechanoluminescence from 1605 to 2013 / P. Jha, B.P. Chandra – DOI 10.1002/bio.2647 // Luminescence. – 2014. – V. 29, № 8. – P. 977-993.

138. Chandra, B.P. Models for intrinsic and extrinsic fracto-mechanoluminescence of solids / B.P. Chandra, V.K. Chandra, P. Jha – DOI 10.1016/j.jlumin.2012.10.009 // Journal of Luminescence. – 2013. – V. 135. – P. 139-153.

139. Belyaev, L.M. Triboluminescence of some alkali halide crystals / L.M. Belyaev, Y.N. Martyshev – DOI 10.1002/pssb.19690340105 // Physica Status Solidi (b). – 1969. – V. 34, № 1. – P. 57-62.

140. Butler, C.T. Room-temperature deformation luminescence in alkali halides / C.T. Butler – DOI 10.1103/PhysRev.141.750 // Physical Review. – 1966. – V. 141, № 2. – P. 750-757.

141. Chandra, B.P. Dislocation models of mechanoluminescence in γ - and X-irradiated alkali halides crystals / B.P. Chandra, M. Elyas, B. Majumdar – DOI 10.1016/0038-1098(82)90654-8 // Solid State Communications. – 1982. – V. 42, № 10. – P. 753-757.

142. Chandra, B.P. Mechanoluminescence induced by elastic and plastic deformation of coloured alkali halide crystals at fixed strain rates / B.P. Chandra, R.K. Goutam, V.K. Chandra [et al.] – DOI 10.1080/10420150.2010.487903 // Radiation Effects and Defects in Solids. – 2010. – V. 165, № 12. – P. 907-919.

143. Williams, G.P. Triboluminescence in single crystal alkaline earth oxides / G.P. Williams, T.J. Turner – DOI 10.1016/0038-1098(79)91038-X // Solid State Communications. – 1979. – V. 29, № 3. – P. 201-203.

144. Zakrevskii, V.A. Electron emission and luminescence owing to plastic deformation of ionic crystals / V.A. Zakrevskii, A.V. Shuldiner – DOI 10.1080/01418639508240301 // Philosophical Magazine B. – 1995. – V. 71, № 2. – P. 127-138.

145. Kawaguchi, Y. Luminescence spectra at bending fracture of single crystal MgO / Y. Kawaguchi – DOI 10.1016/S0038-1098(00)00413-0 // Solid State Communications. – 2000. – V. 117, № 1. – P. 17-20.

146. Miura, T. Spectroscopic studies of triboluminescence from a sliding contact between diamond, SiO₂, MgO, NaCl, and Al₂O₃ (0001) / T. Miura, E. Hosobuchi, I. Arakawa – DOI 10.1016/j.vacuum.2009.06.035 // Vacuum. – 2009. – V. 84, № 5. – P. 573-577.

147. Nakayama, K. Triboplasma generation and triboluminescence: Influence of stationary sliding partner / K. Nakayama – DOI 10.1007/s11249-009-9516-5 // Tribology Letters. – 2010. – V. 37, № 2. – P. 215-228.

148. Chmel, A. Fractoluminescence from brittle and ductile homogeneous solids / A. Chmel, I. Shcherbakov – DOI 10.1016/j.jlumin.2014.03.005 // Journal of Luminescence. – 2014. – V. 153. – P. 85-89.

149. Wang, K. Triboluminescence dominated by crystallographic orientation / K. Wang, L. Ma, X. Xu [et al.] – DOI 10.1038/srep26324 // Scientific Reports. – 2016. – V. 6, № 1. – 26324.

150. Chandra, B.P. Triboluminescence of Inorganic sulfates / B.P. Chandra, J.I. Zink – DOI 10.1021/ic50212a054 // Inorganic Chemistry. – 1980. – V. 19, № 10. – P. 3098-3102.

151. Chandra, B.P. Triboluminescence of nitrate crystals / B.P. Chandra, J.I. Zink – DOI 10.1016/0022-3697(81)90035-4 // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1981. – V. 42, № 6. – P. 529-532.

152. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. / Ю.П. Райзер – 3-е изд. перераб. и доп. изд. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2009. – 736 с.
153. Zink, J.I. Triboluminescence of uranyl-nitrate / J.I. Zink – DOI 10.1021/ic50145a021 // *Inorganic Chemistry*. – 1975. – V. 14, № 3. – P. 555-558.
154. Chapman, G.N. Triboluminescence of fluorites / G.N. Chapman, A.J. Walton – DOI 10.1088/0022-3719/16/28/021 // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1983. – V. 16, № 28. – P. 5543-5551.
155. Kobayashi, T. Fluorescence emission from Eu and Ce compounds induced by shock wave loading / T. Kobayashi, T. Sekine, N. Hirosaki – DOI 10.1016/j.optmat.2009.11.002 // *Optical Materials*. – 2010. – V. 32, № 4. – P. 500-503.
156. Kobayashi, T. Radiation of light from powder materials under shock compression / T. Kobayashi – DOI 10.1016/j.cplett.2013.02.012 // *Chemical Physics Letters*. – 2013. – V. 565. – P. 35-39.
157. Tsuboi, Y. Laser-driven shock wave-induced triboluminescence of an organic crystal: Toward a semiquantitative study / Y. Tsuboi, T. Seto, N. Kitamura – DOI 10.1021/jp034904t // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – V. 107, № 31. – P. 7547-7550.
158. Qasem, A. Recent advances in mechanoluminescence of doped zinc sulfides / A. Qasem, P. Xiong, Z. Ma [et al.] – DOI 10.1002/lpor.202100276 // *Laser & Photonics Reviews* – 2021. – V. 15, № 12. – 2100276.
159. Xu, C.N. Artificial skin to sense mechanical stress by visible light emission / C.N. Xu, T. Watanabe, M. Akiyama, X.G. Zheng – DOI 10.1063/1.123510 // *Applied Physics Letters*. – 1999. – V. 74, № 9. – P. 1236-1238.
160. Reddy, D.R. Laser-like mechanoluminescence in ZnMnTe-diluted magnetic semiconductor / D.R. Reddy, B.K. Reddy – DOI 10.1063/1.1494116 // *Applied Physics Letters*. – 2002. – V. 81, № 3. – P. 460-462.
161. Rao, N.M. Intense red mechanoluminescence from $(\text{ZnS})_{1-x}(\text{MnTe})_x$ / N.M. Rao, D.R. Reddy, B.K. Reddy, C.N. Xu – DOI 10.1016/j.physleta.2008.03.022 // *Physics Letters A*. – 2008. – V. 372, № 22. – P. 4122-4126.

162. Jeong, S.M. Bidirectional two colored light emission from stress-activated ZnS-microparticles-embedded polydimethylsiloxane elastomer films / S.M. Jeong, S. Song, K.-I. Joo [et al.] – DOI 10.1364/OME.3.001600 // Optical Materials Express. – 2013. – V. 3, № 10. – P. 1600-1607.

163. Jeong, S.M. Mechanically driven light-generator with high durability / S.M. Jeong, S. Song, S.-K. Lee, B. Choi – DOI 10.1063/1.4791689 // Applied Physics Letters. – 2013. – V. 102, № 5. – 051110.

164. Jeong, S.M. Color manipulation of mechanoluminescence from stress-activated composite films / S.M. Jeong, S. Song, S.-K. Lee, N.Y. Ha – DOI 10.1002/adma.201301679 // Advanced Materials. – 2013. – V. 25, № 43. – P. 6194-6200.

165. Jeong, S.M. Bright, wind-driven white mechanoluminescence from zinc sulphide microparticles embedded in a polydimethylsiloxane elastomer / S.M. Jeong, S. Song, K.-I. Joo [et al.] – DOI 10.1039/C4EE01776E // Energy & Environmental Science. – 2014. – V. 7, № 10. – P. 3338-3346.

166. Zhang, J.-C. An intense elasto-mechanoluminescence material CaZnOS:Mn²⁺ for sensing and imaging multiple mechanical stresses / J.-C. Zhang, C.-N. Xu, S. Kamimura [et al.] – DOI 10.1364/OE.21.012976 // Optics Express. – 2013. – V. 21, № 11. – P. 12976-12986.

167. Tu, D. Mechanoluminescence properties of red-emitting piezoelectric semiconductor MZnOS: Mn²⁺ (M= Ca, Ba) with layered structure / D. Tu, D. Peng, C.-N. Xu, A. Yoshida – DOI 10.2109/jcersj2.15301 // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2016. – V. 124, № 6. – P. 702-705.

168. Li, L. Mechanoluminescence properties of Mn²⁺-doped BaZnOS phosphor / L. Li, K.-L. Wong, P. Li, M. Peng – DOI 10.1039/C6TC02760A // Journal of Materials Chemistry C. – 2016. – V. 4, № 35. – P. 8166-8170.

169. Tu, D. Mechanism of mechanical quenching and mechanoluminescence in phosphorescent CaZnOS:Cu / D. Tu, C.-N. Xu, Y. Fujio, A. Yoshida – DOI 10.1038/lsa.2015.129 // Light: Science & Applications. – 2015. – V. 4, № 11. – P. e356-e356.

170. Matsui, H. Stress-stimulated luminescence from $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ / H. Matsui, C.-N. Xu, H. Tateyama – DOI 10.1063/1.1350429 // Applied Physics Letters. – 2001. – V. 78, № 8. – P. 1068-1070.

171. Zhao, H. Strong mechanoluminescence of $\text{Zn}_2(\text{Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1})\text{O}_4:\text{Mn}$ with weak persistent luminescence / H. Zhao, X. Wang, J. Li [et al.] – DOI 10.7567/apex.9.012104 // Applied Physics Express. – 2015. – V. 9, № 1. – 012104.

172. Zhu, Y.-F. Short-term non-decaying mechanoluminescence in $\text{Li}_2\text{MgGeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ / Y.-F. Zhu, T. Jiang, L. Li [et al.] – DOI 10.3390/ma13061410 // Materials. – 2020. – V. 13, № 6. – P. 1410.

173. Wang, X. Full dynamic-range pressure sensor matrix based on optical and electrical dual-mode sensing / X. Wang, M. Que, M. Chen [et al.] – DOI 10.1002/adma.201605817 // Advanced Materials. – 2017. – V. 29, № 15. – 1605817.

174. Feng, A. Relating structural phase transitions to mechanoluminescence: The case of the $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:1\%\text{Eu}^{2+},1\%\text{Pr}^{3+}$ anorthite / A. Feng, S. Michels, A. Lamberti [et al.] – DOI 10.1016/j.actamat.2019.11.014 // Acta Materialia. – 2020. – V. 183. – P. 493-503.

175. Chen, C. Creating visible-to-near-infrared mechanoluminescence in mixed-anion compounds $\text{SrZn}_2\text{S}_2\text{O}$ and SrZnSO / C. Chen, Y. Zhuang, D. Tu [et al.] – DOI 10.1016/j.nanoen.2019.104329 // Nano Energy. – 2020. – V. 68. – 104329.

176. Naeimi, A. A novel approach to the synthesis of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ luminescent nanoparticles / A. Naeimi, A.M. Arabi, V. Merajifar – DOI 10.1007/s10854-019-01241-z // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2019. – V. 30, № 10. – P. 9123-9132.

177. Fontenot, R.S. Comparison of the triboluminescent properties for europium tetrakis and $\text{ZnS}:\text{Mn}$ powders / R.S. Fontenot, W.A. Hollerman, K.N. Bhat, M.D. Aggarwal – DOI 10.1186/2251-7235-6-15 // Journal of Theoretical and Applied Physics. – 2012. – V. 6, № 1. – 15.

178. Osip'yan, Y.A. Properties of II–VI semiconductors associated with moving dislocations / Y.A. Osip'yan, V.F. Petrenko, A.V. Zaretskiĭ, R.W. Whitworth – DOI

10.1080/00018738600101871 // *Advances in Physics*. – 1986. – V. 35, № 2. – P. 115-188.

179. Sharma, R. Experimental and theoretical study of the mechanoluminescence of ZnS:Mn nanoparticles / R. Sharma, D.P. BisSen, B.P. Chandra – DOI 10.1007/s11664-015-3911-5 // *Journal of Electronic Materials*. – 2015. – V. 44, № 10. – P. 3312-3321.

180. Wang, X. Dynamic pressure mapping of personalized handwriting by a flexible sensor matrix based on the mechanoluminescence process / X. Wang, H. Zhang, R. Yu [et al.] – DOI 10.1002/adma.201405826 // *Advanced Materials*. – 2015. – V. 27, № 14. – P. 2324-2331.

181. Peng, W.Q. Synthesis and photoluminescence of ZnS:Cu nanoparticles / W.Q. Peng, G.W. Cong, S.C. Qu, Z.G. Wang – DOI 10.1016/j.optmat.2005.10.003 // *Optical Materials*. – 2006. – V. 29, № 2. – P. 313-317.

182. Zhang, J. Flexible and stretchable mechanoluminescent fiber and fabric / J. Zhang, L. Bao, H. Lou [et al.] – DOI 10.1039/C7TC02428B // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2017. – V. 5, № 32. – P. 8027-8032.

183. Chandra, V.K. Self-recovery of mechanoluminescence in ZnS:Cu and ZnS:Mn phosphors by trapping of drifting charge carriers / V.K. Chandra, B.P. Chandra, P. Jha – DOI 10.1063/1.4825360 // *Applied Physics Letters*. – 2013. – V. 103, № 16. – P. 161113.

184. Akiyama, M. Recovery phenomenon of mechanoluminescence from Ca₂Al₂SiO₇:Ce by irradiation with ultraviolet light / M. Akiyama, C.-N. Xu, H. Matsui [et al.] – DOI 10.1063/1.125073 // *Applied Physics Letters*. – 1999. – V. 75, № 17. – P. 2548-2550.

185. Zhang, H. Stress-induced mechanoluminescence in SrCaMgSi₂O₇: Eu / H. Zhang, H. Yamada, N. Terasaki, C.-N. Xu – DOI 10.1149/1.2762205 // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2007. – V. 10, № 10. – P. J129-J131.

186. Zhang, H. Ultraviolet mechanoluminescence from SrAl₂O₄:Ce and SrAl₂O₄:Ce, Ho / H. Zhang, H. Yamada, N. Terasaki, C.-N. Xu – DOI 10.1063/1.2772768 // *Applied Physics Letters*. – 2007. – V. 91, № 8. – P. 081905.

187. Zhang, H. Green mechanoluminescence of $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu and $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu, Dy / H. Zhang, H. Yamada, N. Terasaki, C.-N. Xu – DOI 10.1149/1.2816215 // Journal of The Electrochemical Society. – 2008. – V. 155, № 2. – P. J55- J57.

188. Zhang, L. Observation of elasticoluminescence from $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: Eu^{2+} and its water resistance behavior / L. Zhang, H. Yamada, Y. Imai, C.-N. Xu – DOI 10.1149/1.2825141 // Journal of The Electrochemical Society. – 2008. – V. 155, № 3. – P. J63-J65.

189. Zhang, H. Mechanoluminescence of europium-doped $\text{SrAMgSi}_2\text{O}_7$ (A= Ca, Sr, Ba) / H. Zhang, N. Terasaki, H. Yamada, C.-N. Xu – DOI 10.1143/jjap.48.04c109 // Japanese Journal of Applied Physics. – 2009. – V. 48, № 4. – 04C109.

190. Zhang, H. Electro-mechano-optical luminescence from CaYAl_3O_7 :Ce / H. Zhang, C.-N. Xu, N. Terasaki, H. Yamada – DOI 10.1149/2.012111esl // Electrochemical and Solid-State Letters. – 2011. – V. 14, № 11. – P. J76-J80.

191. Zhang, L. Strong mechanoluminescence from oxynitridosilicate phosphors / L. Zhang, C.-N. Xu, H. Yamada – DOI 10.1088/1757-899x/18/21/212001 // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2011. – V. 18, № 21. – 212001.

192. Botterman, J. Mechanoluminescence in $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$:Eu / J. Botterman, K.V.d. Eeckhout, I.D. Baere [et al.] – DOI 10.1016/j.actamat.2012.06.055 // Acta Materialia. – 2012. – V. 60, № 15. – P. 5494-5500.

193. Blasse, G. A General Introduction to Luminescent Materials // Luminescent Materials / G. Blasse, B.C. Grabmaier. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994. – P. 1-9.

194. Wang, X. Electro-mechano-optical conversions in Pr^{3+} -doped BaTiO_3 - CaTiO_3 ceramics / X. Wang, C.-N. Xu, H. Yamada [et al.] – DOI 10.1002/adma.200401406 // Advanced materials. – 2005. – V. 17, № 10. – P. 1254-1258.

195. Wang, W. Mechanically induced strong red emission in samarium ions doped piezoelectric semiconductor CaZnOS for dynamic pressure sensing and imaging

/ W. Wang, D. Peng, H. Zhang [et al.] – DOI 10.1016/j.optcom.2016.03.046 // Optics Communications. – 2017. – V. 395. – P. 24-28.

196. Li, L. CaZnOS:Nd³⁺ emits tissue-penetrating near-infrared light upon force loading / L. Li, L. Wondraczek, L. Li [et al.] – DOI 10.1021/acsami.8b02530 // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2018. – V. 10, № 17. – P. 14509-14516.

197. Zhang, J.-C. Achieving Thermo-mechano-opto-responsive bitemporal colorful luminescence via multiplexing of dual lanthanides in piezoelectric particles and its multidimensional anticounterfeiting / J.-C. Zhang, C. Pan, Y.-F. Zhu [et al.] – DOI 10.1002/adma.201804644 // Advanced Materials. – 2018. – V. 30, № 49. – P. 1804644.

198. Du, Y. Mechanically excited multicolor luminescence in lanthanide ions / Y. Du, Y. Jiang, T. Sun [et al.] – DOI 10.1002/adma.201807062 // Advanced Materials. – 2019. – V. 31, № 7. – P. 1807062.

199. Zhang, J.-C. Elastico-mechanoluminescence in CaZr(PO₄)₂:Eu²⁺ with multiple trap levels / J.-C. Zhang, C.-N. Xu, Y.-Z. Long – DOI 10.1364/OE.21.013699 // Optics Express. – 2013. – V. 21, № 11. – P. 13699-13709.

200. Chen, L. White and green light emissions of flexible polymer composites under electric field and multiple strains / L. Chen, M.-C. Wong, G. Bai [et al.] – DOI 10.1016/j.nanoen.2014.11.039 // Nano Energy. – 2015. – V. 14. – P. 372-381.

201. Zhang, J.-C. Creating recoverable mechanoluminescence in piezoelectric calcium niobates through Pr³⁺ doping / J.-C. Zhang, Y.-Z. Long, X. Yan [et al.] – DOI 10.1021/acs.chemmater.6b01550 // Chemistry of Materials. – 2016. – V. 28, № 11. – P. 4052-4057.

202. Akiyama, M. Intense visible light emission from Sr₃Al₂O₆:Eu,Dy / M. Akiyama, C.-n. Xu, K. Nonaka, T. Watanabe – DOI 10.1063/1.122667 // Applied Physics Letters. – 1998. – V. 73, № 21. – P. 3046-3048.

203. Nakamura, S. Deformation luminescence of X-irradiated KCl: Eu²⁺ by bending test / S. Nakamura, K. Kawaguchi, T. Ohgaku – DOI 10.1088/1757-899x/3/1/012022 // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2009. – V. 3. – P. 012022.

204. Upadhyay, A.K. Mechanoluminescence properties of gamma-ray-irradiated BaSO₄:Eu phosphors / A.K. Upadhyay, S.J. Dhoble, R.S. Kher – DOI 10.1002/bio.1254 // Luminescence. – 2011. – V. 26, № 6. – P. 471-476.

205. Tiwari, G. Enhanced long-persistence of Ca₂Al₂SiO₇:Ce³⁺ phosphors for mechanoluminescence and thermoluminescence dosimetry / G. Tiwari, N. Brahme, R. Sharma [et al.] – DOI 10.1007/s10854-016-4576-4 // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2016. – V. 27, № 6. – P. 6399-6407.

206. Tiwari, G. Luminescence properties of dysprosium doped di-calcium di-aluminium silicate phosphors / G. Tiwari, N. Brahme, R. Sharma [et al.] – DOI 10.1016/j.optmat.2016.05.033 // Optical Materials. – 2016. – V. 58. – P. 234-242.

207. Brahme, N. Mechanoluminescence and thermoluminescence in γ -irradiated rare earth doped CaF₂ crystals / N. Brahme, D.P. Bisen, R.S. Kher, M.S.K. Khokhar – DOI 10.1016/j.phpro.2009.07.028 // Physics Procedia. – 2009. – V. 2, № 2. – P. 431-440.

208. Kher, R.S. Correlation between thermoluminescence and mechanoluminescence of gamma-irradiated Dy activated potassium and magnesium mixed sulphate / R.S. Kher, A.K. Panigrahi, S.J. Dhoble, M.S.K. Khokhar – DOI 10.1093/rpd/nci607 // Radiation Protection Dosimetry. – 2006. – V. 119, № 1-4. – P. 66-70.

209. Panigrahi, A.K. Thermo and mechanoluminescence of Dy³⁺ activated K₂Mg₂(SO₄)₃ phosphor / A.K. Panigrahi, S.J. Dhoble, R.S. Kher, S.V. Moharil – DOI 10.1002/pssa.200306605 // Physica Status Solidi (a). – 2003. – V. 198, № 2. – P. 322-328.

210. Tigga, S. Effect of gamma irradiation on thermoluminescence and fracto-mechanoluminescence properties of SrMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ phosphor / S. Tigga, N. Brahme, D.P. Bisen – DOI 10.1016/j.optmat.2016.01.028 // Optical Materials. – 2016. – V. 53. – P. 109-115.

211. Satapathy, K.K. Mechanoluminescence and thermoluminescence characterization of Tb³⁺ doped CaAl₂O₄: a theoretical and experimental study / K.K.

Satapathy, G.C. Mishra, R.S. Kher, S.J. Dhoble – DOI 10.1039/C5RA13713F // RSC Advances. – 2015. – V. 5, № 97. – P. 79391-79396.

212. Kher, R.S. Deformation luminescence produced during application and release of pressure on to gamma-irradiated $\text{CaF}_2\text{:RE}$ crystals / R.S. Kher, N. Brahme, M. Banerjee [et al.] – DOI 10.1093/rpd/nci606 // Radiation Protection Dosimetry. – 2006. – V. 119, № 1-4. – P. 62-65.

213. Chandra, B. Intense photon emission induced by fracture of γ -irradiated Dy-, Tm-, Sm- and Mn-doped CaSO_4 single crystals / B. Chandra, C. Tiwari, R. Sharma – DOI 10.1002/bio.2377 // Luminescence. – 2013. – V. 28, № 3. – P. 275-279.

214. Matsuzawa, T. A new long phosphorescent phosphor with high brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ / T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, Y. Murayama – DOI 10.1149/1.1837067 // Journal of The Electrochemical Society. – 1996. – V. 143, № 8. – P. 2670-2673.

215. Jia, Y. Stress-induced mechanoluminescence in $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ / Y. Jia, M. Yei, W. Jia – DOI 10.1016/j.optmat.2005.05.014 // Optical Materials. – 2006. – V. 28, № 8. – P. 974-979.

216. Rahimi, M.R. A predictive mechanoluminescence transduction model for thin-film $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (SAOED) stress sensor / M.R. Rahimi, G.J. Yun, J.-S. Choi – DOI 10.1016/j.actamat.2014.06.002 // Acta Materialia. – 2014. – V. 77. – P. 200-211.

217. Akiyama, M. Intense deformation luminescence from sintered $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{:Eu}$ / M. Akiyama, C.-N. Xu, K. Nonaka – DOI 10.2109/jcersj.110.1029 // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2002. – V. 110, № 1287. – P. 1029-1031.

218. Rai, R.K. $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ – Phosphor for mechanoluminescence dosimetry / R.K. Rai, A.K. Upadhyay, R.S. Kher [et al.] – DOI 10.1016/j.radmeas.2011.08.016 // Radiation Measurements. – 2011. – V. 46, № 12. – P. 1393-1396.

219. Takeda, H. Calcium aluminate silicate $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ single crystal applicable to piezoelectric sensors at high temperature / H. Takeda, M. Hagiwara, H. Noguchi [et al.] – DOI 10.1063/1.4811163 // Applied Physics Letters. – 2013. – V. 102, № 24. – P. 242907.

220. Liu, Z. Spectral hole-burning properties of Sm^{2+} ions generated by X-rays in BaFCl: Sm^{3+} nanocrystals / Z. Liu, T. Massil, H. Riesen – DOI 10.1016/j.phpro.2010.01.218 // Physics Procedia. – 2010. – V. 3, № 4. – P. 1539-1545.

221. Brahme, N. Mechanoluminescence and thermoluminescence of BaFCl:Sm^{2+} and BaFBr:Sm^{2+} crystals / N. Brahme, M. Shukla, A.K. Choubey [et al.] – DOI 10.1080/10420150.2012.669759 // Radiation Effects and Defects in Solids. – 2012. – V. 167, № 5. – P. 326-332.

222. Zhang, J.-C. Novel elastico-mechanoluminescence materials CaZnOS:Mn^{2+} and $\text{CaZr(PO}_4)_2\text{:Eu}^{2+}$ / J.-C. Zhang, C.-N. Xu, X. Wang, Y.-Z. Long – DOI 10.1142/s2010135x14300035 // Journal of Advanced Dielectrics. – 2014. – V. 04, № 03. – 1430003.

223. Sahu, I.P. Retracted: Structural characterization and optical properties of $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor by solid-state reaction method / I.P. Sahu, D.P. Bisen, N. Brahme – DOI 10.1002/bio.2771 // Luminescence. – 2015. – V. 30, № 5. – P. 526-532.

224. Sahu, I.P. Luminescence properties of dysprosium doped calcium magnesium silicate phosphor by solid state reaction method / I.P. Sahu, P. Chandrakar, R.N. Baghel [et al.] – DOI 10.1016/j.jallcom.2015.06.011 // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 649. – P. 1329-1338.

225. Zhang, H.W. New mechanoluminescent materials with various colors / H.W. Zhang, H. Yamada, N. Terasaki, C.N. Xu – DOI 10.4028/www.scientific.net/KEM.388.305 // Key Engineering Materials. – 2009. – V. 388. – P. 305-308.

226. Zhang, H. Blue light emission from stress-activated $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}$ / H. Zhang, N. Terasaki, H. Yamada, C.N. Xu – DOI 10.1142/s0217979209060415 // International Journal of Modern Physics B. – 2009. – V. 23, № 06n07. – P. 1028-1033.

227. Ishihara, T. Full color triboluminescence of rare-earth-doped hexacelsian ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) / T. Ishihara, K. Tanaka, K. Fujita [et al.] – DOI 10.1016/S0038-1098(98)00271-3 // Solid State Communications. – 1998. – V. 107, № 12. – P. 763-767.

228. Fujita, K. Triboluminescence, applications in sensors // Encyclopedia of Smart Materials / M. Schwartz John Wiley & Sons, Inc., 2002. – P. 1054-1066.

229. Zhang, L. Development of a novel elasticoluminescent material with calcium aluminosilicate / L. Zhang, H. Yamada, Y. Imai, C.N. Xu – DOI 10.4028/www.scientific.net/KEM.368-372.352 // Key Engineering Materials. – 2008. – V. 368-372. – P. 352-354.

230. Zhang, L. A novel blue-violet emitting mechanoluminescent material with calcium aluminosilicate / L. Zhang, C.S. Li, H. Yamada, C.N. Xu – DOI 10.4028/www.scientific.net/KEM.388.277 // Key Engineering Materials. – 2009. – V. 388. – P. 277-280.

231. Zhang, L. Enhancement of mechanoluminescence in $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ by partial Sr^{2+} substitution for Ca^{2+} / L. Zhang, C.-N. Xu, H. Yamada, N. Bu – DOI 10.1149/1.3274879 // Journal of The Electrochemical Society. – 2010. – V. 157, № 3. – P. J50-J53.

232. Chu, Z.M. Blue-green mechanoluminescence of $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ and $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ / Z.M. Chu, Y.X. Li, X.S. Wang, X. Yao – DOI 10.4028/www.scientific.net/AMR.815.655 // Advanced Materials Research. – 2013. – V. 815. – P. 655-661.

233. Sahu, I.P. Studies on the luminescence properties of europium doped strontium alumino-silicate phosphors by solid state reaction method / I.P. Sahu, D.P. Bisen, N. Brahme, R.K. Tamrakar – DOI 10.1007/s10854-015-3691-y // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2015. – V. 26, № 12. – P. 10075-10086.

234. Akiyama, M. Influence of Eu, Dy co-doped strontium aluminate composition on mechanoluminescence intensity / M. Akiyama, C.-N. Xu, Y. Liu [et al.] – DOI 10.1016/S0022-2313(01)00419-7 // Journal of Luminescence. – 2002. – V. 97, № 1. – P. 13-18.

235. Chandra, B.P. Mechanoluminescence glow curves of rare-earth doped strontium aluminate phosphors / B.P. Chandra, V.D. Sonwane, B.K. Haldar, S. Pandey – DOI 10.1016/j.optmat.2010.10.014 // Optical Materials. – 2011. – V. 33, № 3. – P. 444-451.

236. Ronfard-Haret, J.C. Triboluminescence of trivalent rare earth ions inserted in polycrystalline zinc oxide / J.C. Ronfard-Haret, P. Valat, V. Wintgens, J. Kossanyi – DOI 10.1016/S0022-2313(00)00204-0 // Journal of Luminescence. – 2000. – V. 91, № 1. – P. 71-77.

237. Ishihara, T. Fracto-luminescence of rare earth element-doped hexacelsian ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) / T. Ishihara, K. Tanaka, K. Hirao, N. Soga – DOI 10.1143/jjap.36.1781 // Japanese Journal of Applied Physics. – 1997. – V. 36, № 6B. – P. L781-L783.

238. Lin, Y.-H. Studies on mechanoluminescence from $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy phosphor / Y.-H. Lin, Z. Dang, Y. Deng, C.W. Nan – DOI 10.1016/S0254-0584(02)00478-9 // Materials Chemistry and Physics. – 2003. – V. 80, № 1. – P. 20-22.

239. Xiong, P. Near-infrared mechanoluminescence crystals: A review / P. Xiong, M. Peng, Z. Yang – DOI 10.1016/j.isci.2020.101944 // iScience. – 2021. – V. 24, № 1. – P. 101944.

240. Jeong, S.M. Mechanoluminescence color conversion by spontaneous fluorescent-dye-diffusion in elastomeric zinc sulfide composite / S.M. Jeong, S. Song, H. Kim [et al.] – DOI 10.1002/adfm.201601461 // Advanced Functional Materials. – 2016. – V. 26, № 27. – P. 4848-4858.

241. Harvey, E.N. The luminescence of sugar wafers / E.N. Harvey – DOI 10.1126/science.90.2324.35 // Science. – 1939. – V. 90, № 2324. – P. 35-36.

242. Sweeting, L.M. Triboluminescence with and without Air / L.M. Sweeting – DOI 10.1021/cm0006087 // Chemistry of Materials. – 2001. – V. 13, № 3. – P. 854-870.

243. Sage, I. Triboluminescent materials for structural damage monitoring / I. Sage, G. Bourhill – DOI 10.1039/B007029G // Journal of Materials Chemistry. – 2001. – V. 11, № 2. – P. 231-245.

244. Зуев, В.Е. Современные проблемы атмосферной оптики. Т. 1. Статистические модели температуры и газовых компонент атмосферы. / В.Е. Зуев, В.С. Комаров – Ленинград: Гидрометеиздат, 1986. – 264 с.

245. Тихомиров, Б.А. Сорбция атмосферных газов (N_2 , O_2 , Ar, CO_2 и H_2O) кремниевым аэрогелем / Б.А. Тихомиров – DOI 10.15372/AOO20171205 // Оптика атмосферы и океана. – 2017. – Т. 30, № 12. – С. 1027-1032.

246. Nakayama, K. Characteristics and pattern of plasma generated at sliding contact / K. Nakayama, R.A. Nevshupa – DOI 10.1115/1.1540122 // Journal of Tribology. – 2003. – V. 125, № 4. – P. 780-787.

247. Nakayama, K. Microplasma generation in gap of sliding contact through discharging of ambient gas due to triboelectrification / K. Nakayama – DOI 10.34343/ijpest.2010.04.02.148 // International Journal of Plasma Environmental Science & Technology. – 2010. – V. 4. – P. 148-153.

248. Alexander, A.J. Interfacial ion-transfer mechanism for the intense luminescence observed when opening self-seal envelopes / A.J. Alexander – DOI 10.1021/la302689y // Langmuir. – 2012. – V. 28, № 37. – P. 13294-13299.

249. Zhenyi, M. Properties of the photon emission accompanying the peeling of a pressure-sensitive adhesive / M. Zhenyi, F. Jiawen, J.T. Dickinson – DOI 10.1080/00218468808075442 // The Journal of Adhesion. – 1988. – V. 25, № 1. – P. 63-77.

250. Huber, K.P. Molecular spectra and molecular structure: IV. Constants of diatomic molecules. / K.P. Huber, G. Herzberg – New York: Springer Science & Business Media, 1979. – XV, 716 с.

251. Chandra, B.P. Mechanical characteristics and mechanism of the triboluminescence of fluorescent molecular-crystals / B.P. Chandra, J.I. Zink – DOI 10.1063/1.440151 // Journal of Chemical Physics. – 1980. – V. 73, № 12. – P. 5933-5941.

252. Ponec, V. Adsorption on solids. / V. Ponec, Z. Knor, S. Cerny – London: Butterworth, 1974. – 693 с.

253. Chandra, B.P. Mechanoluminescence of halogenate crystals / B.P. Chandra, R.D. Verma – DOI 10.1002/crat.19800151024 // Kristall und Technik. – 1980. – V. 15, № 10. – P. 1197-1204.

254. Puhan, D. Transient aspects of plasma luminescence induced by triboelectrification of polymers / D. Puhan, R. Nevshupa, J.S.S. Wong, T. Reddyhoff – DOI 10.1016/j.triboint.2018.09.026 // Tribology International. – 2019. – V. 130. – P. 366-377.

255. Lofthus, A. The spectrum of molecular nitrogen / A. Lofthus, P.H. Krupenie – DOI 10.1063/1.555546 // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1977. – V. 6, № 1. – P. 113-307.

256. Camacho, J.J. Optical emission studies of nitrogen plasma generated by IR CO₂ laser pulses / J.J. Camacho, J.M.L. Poyato, L. Díaz, M. Santos – DOI 10.1088/0953-4075/40/24/003 // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. – 2007. – V. 40, № 24. – P. 4573-4590.

257. Deng, X.L. Direct current plasma jet at atmospheric pressure operating in nitrogen and air / X.L. Deng, A.Y. Nikiforov, P. Vanraes, C. Leys – DOI 10.1063/1.4774328 // Journal of Applied Physics. – 2013. – V. 113, № 2. – P. 023305.

258. Laux, C.O. Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas / C.O. Laux, T.G. Spence, C.H. Kruger, R.N. Zare – DOI 10.1088/0963-0252/12/2/301 // Plasma Sources Science and Technology. – 2003. – V. 12, № 2. – P. 125-138.

259. Gilmore, F.R. Franck–Condon factors, r-centroids, electronic transition moments, and einstein coefficients for many nitrogen and oxygen band systems / F.R. Gilmore, R.R. Laher, P.J. Espy – DOI 10.1063/1.555910 // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1992. – V. 21, № 5. – P. 1005-1107.

260. Taccogna, F. Non-equilibrium in low-temperature plasmas / F. Taccogna, G. Dilecce – DOI 10.1140/epjd/e2016-70474-0 // The European Physical Journal D. – 2016. – V. 70, № 11. – P. 251.

261. Miura, T. Spectral analysis of photons emitted during scratching of an insulator surface by a diamond in air / T. Miura, K. Nakayama – DOI 10.1063/1.1314558 // Journal of Applied Physics. – 2000. – V. 88, № 9. – P. 5444-5447.

262. Tatsumi, N. The luminescence emitted from the type Ib and IIa diamonds under the SiO₂ polishing process / N. Tatsumi, K. Harano, T. Ito, H. Sumiya – DOI

10.1016/j.diamond.2018.01.018 // *Diamond and Related Materials*. – 2018. – V. 83. – P. 104-108.

263. Brady, B.T. Laboratory investigation of the electrodynamics of rock fracture / B.T. Brady, G.A. Rowell – DOI 10.1038/321488a0 // *Nature*. – 1986. – V. 321, № 6069. – P. 488-492.

264. Lide D.R. *CRC handbook of chemistry and physics*, 85th edition. / D.R. Lide – Florida: Boca Raton, CRC press, 2004. – 2712 c.

265. Lee, S. Electrical transients generated by the peel of a pressure sensitive adhesive tape from a copper substrate / S. Lee, L.C. Jensen, S.C. Langford, J.T. Dickinson – DOI 10.1163/156856195X00266 // *Journal of Adhesion Science and Technology*. – 1995. – V. 9, № 1. – P. 1-26.

266. Meyer, K. Tribolumineszenzuntersuchungen an alkalihalogeniden und rohrzucker / K. Meyer, F. Polly – DOI 10.1002/pssb.19650080204 // *Physica Status Solidi (b)*. – 1965. – V. 8, № 2. – P. 441-456.

267. Allan, M. Electron spectroscopic methods in teaching / M. Allan – DOI 10.1021/ed064p418 // *Journal of Chemical Education*. – 1987. – V. 64, № 5. – P. 418.

268. Donaldson, E.E. Time and size correlations of photon and radiowave bursts from peeling pressure sensitive adhesives in air / E.E. Donaldson, J.T. Dickinson, X.A. Shen – DOI 10.1080/00218468608071228 // *The Journal of Adhesion*. – 1986. – V. 19, № 3-4. – P. 267-286.

269. Dickinson, J.T. The emission of electrons and positive ions from fracture of materials / J.T. Dickinson, E.E. Donaldson, M.K. Park – DOI 10.1007/BF00552976 // *Journal of Materials Science*. – 1981. – V. 16, № 10. – P. 2897-2908.

270. Walton, A.J. The application of an image intensifier spectroscope in triboluminescent studies / A.J. Walton, P. Botos – DOI 10.1088/0022-3735/11/6/005 // *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. – 1978. – V. 11, № 6. – P. 513-514.

271. Karimata, A. Triboluminescence of a new family of Cu I–NHC complexes in crystalline solid and in amorphous polymer films / A. Karimata, P.H. Patil, R.R. Fayzullin [et al.] – DOI 10.1039/D0SC04442C // *Chemical Science* –2020. – V. 11, № 39. – P. 10814-10820.

272. Karimata, A. Photo- and triboluminescent pyridinophane Cu complexes: new organometallic tools for mechanoresponsive materials / A. Karimata, J.R. Khusnutdinova – DOI 10.1039/D1DT04305F // Dalton Transactions. – 2022. – V. 51, № 9. – P. 3411-3420.

273. Mitzel, N.W. Luminescence phenomena and solid-state structures of trimethyl- and triethylgallium / N.W. Mitzel, C. Lustig, R.J.F. Berger, N. Runeberg – DOI 10.1002/1521-3773(20020715)41:14<2519::AID-ANIE2519>3.0.CO;2-2 // Angewandte Chemie International Edition. – 2002. – V. 41, № 14. – P. 2519-2522.

274. Nakayama, K. Triboemission from various materials in atmosphere / K. Nakayama, H. Hashimoto – DOI 10.1016/0043-1648(91)90190-6 // Wear. – 1991. – V. 147, № 2. – P. 335-343.

275. Nakayama, K. Triboemission of charged particles and photons from wearing ceramic surfaces in various gases / K. Nakayama, H. Hashimoto – DOI 10.1080/10402009208982167 // Tribology Transactions. – 1992. – V. 35, № 4. – P. 643-650.

276. Nakayama, K. Triboemission of charged particles from various solids under boundary lubrication conditions / K. Nakayama – DOI 10.1016/0043-1648(94)90129-5 // Wear. – 1994. – V. 178, № 1. – P. 61-67.

277. Nakayama, K. Effect of surrounding gas pressure on triboemission of charged particles and photons from wearing ceramic surfaces / K. Nakayama, H. Hashimoto – DOI 10.1080/10402009508983377 // Tribology Transactions. – 1995. – V. 38, № 1. – P. 35-42.

278. Nakayama, K. Triboemission of charged particles and resistivity of solids / K. Nakayama – DOI 10.1023/A:1019139002295 // Tribology Letters. – 1999. – V. 6, № 1. – P. 37-40.

279. Nakayama, K. Plasma generation in a gap around a sliding contact / K. Nakayama, R.A. Nevshupa – DOI 10.1088/0022-3727/35/12/101 // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2002. – V. 35, № 12. – P. L53-L56.

280. Nakayama, K. Effect of dry air pressure on characteristics and patterns of tribomicroplasma / K. Nakayama, R.A. Nevshupa – DOI 10.1016/j.vacuum.2003.11.005 // Vacuum. – 2004. – V. 74, № 1. – P. 11-17.

281. Nevshupa, R. Luminescence of triboplasma: Origin, features, and behavior // Triboluminescence: Theory, Synthesis, and Application / D.O. Olawale [et al.] – Cham: Springer International Publishing, 2016. – P. 65-93.

282. Kaufman, V. Reference wavelengths from atomic spectra in the range 15 Å to 25000 Å / V. Kaufman, B. Edlén – DOI 10.1063/1.3253149 // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1974. – V. 3, № 4. – P. 825-895.

283. Loeb L.B. Electrical coronas: Their basic physical mechanisms. / L.B. Loeb – Berkeley: Univ of California Press, 1965. – 716 с.

284. Sigmond, R.S. The oscillations of the positive glow corona / R.S. Sigmond – DOI 10.1051/jp4:1997431 // Journal de Physique IV France. – 1997. – V. 07, № C4. – P. C4-383-C4-395.

285. Johnston, R.L. Atomic and molecular clusters. / R.L. Johnston – 1st Edition изд. – London: CRC Press, 2002. – 256 с.

286. Nevshupa, R.A. Effect of gas pressure on the triboluminescence and contact electrification under mutual sliding of insulating materials / R.A. Nevshupa – DOI 10.1088/0022-3727/46/18/185501 // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2013. – V. 46, № 18. – 185501.

287. Haynes, W.M. CRC handbook of chemistry and physics. / W.M. Haynes, D.R. Lide, T.J. Bruno – 97th Edition изд. – Boca Raton: CRC press, 2016. – 2670 с.

288. Kramida, A. NIST atomic spectra database (version 5.10). / A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader. // 2022. – URL: <https://doi.org/10.18434/T4W30F>.

289. Christophorou, L.G. Brunt, Sulfur hexafluoride and the electric power industry / L.G. Christophorou, J.K. Olthoff, R.J.V. Brunt – DOI 10.1109/57.620514 // IEEE Electrical Insulation Magazine. – 1997. – V. 13, № 5. – P. 20-24.

290. Christophorou, L.G. SF₆/N₂ mixtures: basic and HV insulation properties / L.G. Christophorou, R.J.V. Brunt – DOI 10.1109/94.469988 // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. – 1995. – V. 2, № 5. – P. 952-1003.

291. Chandra, B.P. Triboluminescence of triclinic crystals / B.P. Chandra, J.I. Zink – DOI 10.1016/0022-2313(81)90140-X // Journal of Luminescence. – 1981. – V. 23, № 3-4. – P. 363-372.
292. Cobine, J.D. Gaseous conductors: theory and engineering applications. / J.D. Cobine – New York: Dover publications, 1958. – 606 с.
293. Chandra, B.P. Crystalloluminescence and temporary mechanoluminescence of As_2O_3 crystals / B.P. Chandra, P.R. Tutakne, A.C. Biyani, B. Majumdar – DOI 10.1007/BF02847982 // Pramana. – 1982. – V. 18, № 2. – P. 127-135.
294. Chandra, B.P. Mechanoluminescence, electroluminescence and high-pressure photoluminescence of $Mn(Ph_3PO)_2Br_2$ / B.P. Chandra, B.R. Kaza – DOI 10.1016/0022-2313(82)90032-1 // Journal of Luminescence. – 1982. – V. 27, № 1. – P. 101-107.
295. Chandra, B.P. Tetrahedral manganese(II) complexes—intense and unique type of mechanoluminophores / B.P. Chandra, M.S.K. Khokhar, R.S. Gupta, B. Majumdar – DOI 10.1007/BF02845778 // Pramana. – 1987. – V. 29, № 4. – P. 399-407.
296. Орел, В.Э. Влияние азота и кислорода на триболюминесценцию, генерируемую кровью / В.Э. Орел, Н.Н. Дзятковская // Биофизика. – 1991. – Т. 36, № 1. – С. 144-146.
297. Орел, В.Э. Механолюминесценция лимфоцитов / В.Э. Орел, С.Б. Алексеев, А.М. Решиков [et al.] // Цитология. – 1994. – V. 36, № 8. – P. 844-849.
298. Pearse, R.W.B. The identification of molecular spectra. / R.W.B. Pearse, A.G. Gaydon – 4th edition изд. – London: Chapman and Hall, 1976. – 407 с.
299. Wang, K. Enhancement of triboluminescence in the presence of CO_2 by sliding between silica and yttria-stabilized zirconia / K. Wang, L. Ma, X. Xu [et al.] – DOI 10.1021/acs.langmuir.5b01335 // Langmuir. – 2015. – V. 31, № 30. – P. 8224-8227.
300. Faeza, I. Adsorption of aliphatic alcohols on yttria-stabilized zirconia / I. Faeza, M.S. Subhani, K.A. Qureshi [et al.] – DOI 10.1260/0263617054037772 // Adsorption Science and Technology. – 2005. – V. 23, № 2. – P. 115-133.

301. Gougousi, T. Deposition of yttrium oxide thin films in supercritical carbon dioxide / T. Gougousi, Z. Chen – DOI 10.1016/j.tsf.2007.11.104 // Thin Solid Films. – 2008. – V. 516, № 18. – P. 6197-6204.

302. Köck, E.-M. In situ FT-IR spectroscopic study of CO₂ and CO adsorption on Y₂O₃, ZrO₂, and yttria-stabilized ZrO₂ / E.-M. Köck, M. Kogler, T. Bielez [et al.] – DOI 10.1021/jp405625x // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – V. 117, № 34. – P. 17666-17673.

303. Bai, X. The air oxidation of yttrium ion implanted zircaloy-4 at 500°C / X. Bai, J. Xu, F. He, Y. Fan – DOI 10.1016/S0168-583X(99)00583-2 // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2000. – V. 160, № 1. – P. 49-53.

304. Chen, X.W. Comparison of the air oxidation behaviors of Zircaloy-4 implanted with yttrium and cerium ions at 500 °C / X.W. Chen, X.D. Bai, J. Xu [et al.] – DOI 10.1016/S0022-3115(02)00914-5 // Journal of Nuclear Materials. – 2002. – V. 305, № 1. – P. 8-13.

305. Nakayama, K. Triboemission of charged particles and photons from wearing ceramic surfaces in various hydrocarbon gases / K. Nakayama, H. Hashimoto – DOI 10.1016/0043-1648(95)06606-3 // Wear. – 1995. – V. 185, № 1. – P. 183-188.

306. Sujak, B. Energy distribution of ecoelectrons emitted into vacuum from plastically deformed, oxide covered aluminum at low temperatures / B. Sujak, A. Gieroszynski, K. Gieroszynska // Acta Physica Polonica A. – 1974. – V. 46. – P. 1-17.

307. Nakayama, K. Triboemission, tribochemical reaction, and friction and wear in ceramics under various n-butane gas pressures / K. Nakayama, H. Hashimoto – DOI 10.1016/0301-679X(95)00077-H // Tribology International. – 1996. – V. 29, № 5. – P. 385-393.

308. Иншаков, С.И. Спектроскопические исследования продольных разрядов в сверхзвуковом потоке воздуха при инъекции пропана, этилена и кислорода в зону разряда / С.И. Иншаков, В.В. Скворцов, А.Ф. Рожков [et al.] – DOI 10.1134/S0040364419060103 // Теплофизика высоких температур. – 2019. – Т. 57, № 6. – С. 835-845.

309. Маргулис, М.А. Сонолюминесценция / М.А. Маргулис – DOI 10.3367/UFNr.0170.200003с.0263 // Успехи физических наук. – 2000. – Т. 170, № 3. – С. 263-287.

310. Борисёнок, В.А. Сонолюминесценция: эксперименты и модели (обзор) / В.А. Борисёнок – DOI 10.7868/S0320791915030053 // Акустический журнал. – 2015. – Т. 61, № 3. – С. 333-360.

311. Eddingsaas, N.C. Mechanoluminescence induced by acoustic cavitation // Triboluminescence: Theory, Synthesis, and Application / D.O. Olawale [et al.] – Cham: Springer International Publishing, 2016. – P. 237-271.

312. Frenzel, H. Luminescenz im ultraschallbeschiedten Wasser / H. Frenzel, H. Schultes – DOI 10.1515/zpch-1934-2737 // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1934. – V. 27B, № 1. – P. 421-424.

313. Walton, A.J. Sonoluminescence / A.J. Walton, G.T. Reynolds – DOI 10.1080/00018738400101711 // Advances in Physics. – 1984. – V. 33, № 6. – P. 595-660.

314. Crum, L.A. Sonoluminescence / L.A. Crum, R.A. Roy – DOI 10.1126/science.266.5183.233 // Science. – 1994. – V. 266, № 5183. – P. 233-234.

315. Brenner, M.P. Single-bubble sonoluminescence / M.P. Brenner, S. Hilgenfeldt, D. Lohse – DOI 10.1103/RevModPhys.74.425 // Reviews of Modern Physics. – 2002. – V. 74, № 2. – P. 425-484.

316. Suslick, K.S. The chemical history of a bubble / K.S. Suslick, N.C. Eddingsaas, D.J. Flannigan [et al.] – DOI 10.1021/acs.accounts.8b00088 // Accounts of Chemical Research. – 2018. – V. 51, № 9. – P. 2169-2178.

317. Ostrovskii, I.V. Sonoluminescence effects in ZnS materials / I.V. Ostrovskii, O.A. Korotchenkov – DOI 10.1016/S0022-3697(99)00418-7 // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2000. – V. 61, № 8. – P. 1321-1330.

318. Eddingsaas, N.C. Light from sonication of crystal slurries / N.C. Eddingsaas, K.S. Suslick – DOI 10.1038/444163a // Nature. – 2006. – V. 444, № 7116. – P. 163-163.

319. Eddingsaas, N.C. Intense mechanoluminescence and gas phase reactions from the sonication of an organic slurry / N.C. Eddingsaas, K.S. Suslick – DOI 10.1021/ja0716498 // Journal of the American Chemical Society. – 2007. – V. 129, № 21. – P. 6718-6719.

320. Eddingsaas, N.C. Plasma characteristics of the discharge produced during mechanoluminescence / N.C. Eddingsaas, K.S. Suslick – DOI 10.1103/PhysRevLett.99.234301 // Physical Review Letters. – 2007. – V. 99, № 23. – 234301.

321. Viro, M. Sonoluminescence of Tb(III) at the extended solid–liquid interface / M. Viro, R. Pflieger, J. Ravaux, S.I. Nikitenko – DOI 10.1021/jp202045b // The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – V. 115, № 21. – P. 10752-10756.

322. Viro, M. Crystalline silicon under acoustic cavitation: From mechanoluminescence to amorphization / M. Viro, R. Pflieger, E.V. Skorb [et al.] – DOI 10.1021/jp305375r // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – V. 116, № 29. – P. 15493-15499.

323. Островский, И.В. Собственно-дефектный механизм акустолюминисценции кристаллов / И.В. Островский // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1981. – Т. 34, № 8. – С. 467-471.

324. Korotchenkov, O.A. Sonoluminescence in granular media / O.A. Korotchenkov, T. Goto – DOI 10.1103/PhysRevB.56.13646 // Physical Review B. – 1997. – V. 56, № 21. – P. 13646-13649.

325. Ostrovskii, I.V. Sonoluminescence and acoustically driven optical phenomena in solids and solid–gas interfaces / I.V. Ostrovskii, O.A. Korotchenkov, T. Goto, H.G. Grimmeiss – DOI 10.1016/S0370-1573(98)00079-9 // Physics Reports. – 1999. – V. 311, № 1. – P. 1-46.

326. Suslick, K.S. Heterogeneous sonocatalysis with nickel powder / K.S. Suslick, D.J. Casadonte – DOI 10.1021/ja00245a047 // Journal of the American Chemical Society. – 1987. – V. 109, № 11. – P. 3459-3461.

327. Doktycz, S.J. Interparticle collisions driven by ultrasound / S.J. Doktycz, K.S. Suslick – DOI 10.1126/science.2309118 // Science. – 1990. – V. 247, № 4946. – P. 1067-1069.

328. Casadonte, D.J. Tribochemical applications of high-intensity ultrasound: Sonochemical production of intermetallic coatings in heterogeneous media / D.J. Casadonte, Jr., J.D. Sweet – DOI 10.1115/1.2834600 // Journal of Tribology. – 1998. – V. 120, № 3. – P. 641-643.

329. Prozorov, T. High velocity interparticle collisions driven by ultrasound / T. Prozorov, R. Prozorov, K.S. Suslick – DOI 10.1021/ja049493o // Journal of the American Chemical Society. – 2004. – V. 126, № 43. – P. 13890-13891.

330. Prozorov, T. Effects of high-intensity ultrasound on $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ superconductor / T. Prozorov, B. McCarty, Z. Cai [et al.] – DOI 10.1063/1.1808500 // Applied Physics Letters. – 2004. – V. 85, № 16. – P. 3513-3515.

331. Gopi, K.R. Advances in nanoalumina ceramic particle fabrication using sonofragmentation / K.R. Gopi, R. Nagarajan – DOI 10.1109/TNANO.2008.2002985 // IEEE Transactions on Nanotechnology. – 2008. – V. 7, № 5. – P. 532-537.

332. Zeiger, B.W. Sonofragmentation of molecular crystals / B.W. Zeiger, K.S. Suslick – DOI 10.1021/ja205867f // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – V. 133, № 37. – P. 14530-14533.

333. Sander, J.R.G. Sonocrystallization and sonofragmentation / J.R.G. Sander, B.W. Zeiger, K.S. Suslick – DOI 10.1016/j.ultsonch.2014.02.005 // Ultrasonics Sonochemistry. – 2014. – V. 21, № 6. – P. 1908-1915.

334. Sweeting, L.M. Triboluminescence spectra of organic crystals are sensitive to conditions of acquisition / L.M. Sweeting, M.L. Cashel, M.M. Rosenblatt – DOI 10.1016/0022-2313(92)90032-5 // Journal of Luminescence. – 1992. – V. 52, № 5. – P. 281-291.

335. Suslick, K.S. Alkane sonochemistry / K.S. Suslick, J.J. Gawienowski, P.F. Schubert, H.H. Wang – DOI 10.1021/j100236a013 // The Journal of Physical Chemistry. – 1983. – V. 87, № 13. – P. 2299-2301.

336. Путилов К.А. Курс физики. Том 1. Механика. Акустика. Молекулярная физика. Термодинамика. / К.А. Путилов – Москва: Физматгиз, 1963. – 560 с.

337. Luque, J. Gas temperature measurement in CH₄/CO₂ dielectric-barrier discharges by optical emission spectroscopy / J. Luque, M. Kraus, A. Wokaun [et al.] – DOI 10.1063/1.1560570 // Journal of Applied Physics. – 2003. – V. 93, № 8. – P. 4432-4438.

338. Cooper, J.L. Rotational and vibrational energy transfer in CH(A ²Δ) / J.L. Cooper, J.C. Whitehead – DOI 10.1039/FT9938901287 // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1993. – V. 89, № 9. – P. 1287-1290.

339. Kepple, P. Improved Stark profile calculations for the hydrogen lines H_α, H_β, H_γ, and H_δ / P. Kepple, H.R. Griem – DOI 10.1103/PhysRev.173.317 // Physical Review. – 1968. – V. 173, № 1. – P. 317-325.

340. Yubero, C. Using the Stark broadening of the H_α, H_β and H_γ lines for the measurement of electron density and temperature in a plasma at atmospheric pressure / C. Yubero, M. D. Calzada, M. C. Garcia – DOI 10.1143/JPSJ.74.2249 // Journal of the Physical Society of Japan. – 2005. – V. 74, № 8. – P. 2249-2254.

341. Burgess, D.D. Experimental studies of helium line broadening in a plasma. II. Low electron densities (lines with forbidden components) / D.D. Burgess, C.J. Cairns – DOI 10.1088/0022-3700/4/10/022 // Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics. – 1971. – V. 4, № 10. – P. 1364-1376.

342. Barnard, A.J. Stark broadening tables for He I λ4922Å / A.J. Barnard, J. Cooper, E.W. Smith – DOI 10.1016/0022-4073(75)90062-X // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 1975. – V. 15, № 6. – P. 429-437.

343. Schoning, T. Stark broadening of He I lines / T. Schoning – DOI 10.1088/0953-4075/27/19/012 // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. – 1994. – V. 27, № 19. – P. 4501-4511.

344. Griem, H.R. Principles of plasma spectroscopy. / H.R. Griem – Cambridge: Cambridge University Press, 1997. – 366 с.

345. Kogelschatz, U. From ozone generators to flat television screens: History and future potential of dielectric-barrier discharges / U. Kogelschatz, B. Eliasson, W.

Egli – DOI 10.1351/pac199971101819 // Pure and Applied Chemistry. – 1999. – V. 71, № 10. – P. 1819-1828.

346. Xu, X. Dielectric barrier discharge – properties and applications / X. Xu – DOI 10.1016/S0040-6090(01)00956-7 // Thin Solid Films. – 2001. – V. 390, № 1. – P. 237-242.

347. Yanguas-Gil, A. Optical and electrical characterization of an atmospheric pressure microplasma jet for Ar/CH₄ and Ar/C₂H₂ mixtures / A. Yanguas-Gil, K. Focke, J. Benedikt, A. von Keudell – DOI 10.1063/1.2714646 // Journal of Applied Physics. – 2007. – V. 101, № 10. – P. 103307.

348. Becker, K.H. Microplasmas and applications / K.H. Becker, K.H. Schoenbach, J.G. Eden – DOI 10.1088/0022-3727/39/3/r01 // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2006. – V. 39, № 3. – P. R55-R70.

349. Virost, M. Acoustic cavitation at the water–glass interface / M. Virost, T. Chave, S.I. Nikitenko [et al.] – DOI 10.1021/jp1046276 // The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – V. 114, № 30. – P. 13083-13091.

350. Ashokkumar, M. Sonophotoluminescence: pyranine emission induced by ultrasound / M. Ashokkumar, F. Grieser – DOI 10.1039/A708708J // Chemical Communications. – 1998. DOI 10.1039/A708708J № 5. – P. 561-562.

351. Li, F. Polyol-mediated synthesis and luminescence properties of CePO₄:Tb³⁺ nanospindles / F. Li, M. Wang, C. Mi [et al.] – DOI 10.1016/j.jallcom.2009.07.096 // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – V. 486, № 1. – P. L37-L39.

352. Lin, S. Controllable synthesis and luminescence property of CePO₄:Tb nanorods / S. Lin, Y. Yuan, H. Wang [et al.] – DOI 10.1007/s10854-008-9813-z // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2009. – V. 20, № 9. – P. 899-904.

353. Di, W. Nanocrystalline CePO₄:Tb as a novel oxygen sensing material on the basis of its redox responsive reversible luminescence / W. Di, X. Wang, X. Ren – DOI 10.1088/0957-4484/21/7/075709 // Nanotechnology. – 2010. – V. 21, № 7. – P. 075709.

354. Suslick, K.S. Inside a collapsing bubble: Sonoluminescence and the conditions during cavitation / K.S. Suslick, D.J. Flannigan – DOI 10.1146/annurev.physchem.59.032607.093739 // Annual Review of Physical Chemistry. – 2008. – V. 59, № 1. – P. 659-683.

355. Bruggeman, P. Is the rotational temperature of OH(A–X) for discharges in and in contact with liquids a good diagnostic for determining the gas temperature? / P. Bruggeman, D.C. Schram, M.G. Kong, C. Leys – DOI 10.1002/ppap.200950014 // Plasma Processes and Polymers. – 2009. – V. 6, № 11. – P. 751-762.

356. Pflieger, R. Sonoluminescence from OH ($C^2\Sigma^+$) and OH ($A^2\Sigma^+$) radicals in water: evidence for plasma formation during multibubble cavitation / R. Pflieger, H.-P. Brau, S.I. Nikitenko – DOI 10.1002/chem.201002170 // Chemistry–A European Journal. – 2010. – V. 16, № 39. – P. 11801-11803.

357. Chandra, B.P. Cleavage mechanoluminescence in elemental and III–V semiconductors / B.P. Chandra, R.P. Patel, A.S. Gour [et al.] – DOI 10.1016/S0022-2313(02)00662-2 // Journal of Luminescence. – 2003. – V. 104, № 1. – P. 35-45.

358. Zhan, T. Direct visualization of ultrasonic power distribution using mechanoluminescent film / T. Zhan, C.-N. Xu, O. Fukuda [et al.] – DOI 10.1016/j.ultsonch.2010.07.017 // Ultrasonics Sonochemistry. – 2011. – V. 18, № 1. – P. 436-439.

359. Fick, S.E. Ultrasonic power output measurement by pulsed radiation pressure / S.E. Fick, F.R. Breckenridge – DOI 10.6028/jres.101.064 // Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology. – 1996. – V. 101, № 5. – P. 659-669.

360. Swamy, K.M. Ultrasonic power measurements in the milliwatt region by the radiation force float method / K.M. Swamy, F.J. Keil – DOI 10.1016/S1350-4177(02)00087-1 // Ultrasonics Sonochemistry. – 2002. – V. 9, № 6. – P. 305-310.

361. Margulis, M.A. Calorimetric method for measurement of acoustic power absorbed in a volume of a liquid / M.A. Margulis, I.M. Margulis – DOI 10.1016/S1350-4177(03)00100-7 // Ultrasonics Sonochemistry. – 2003. – V. 10, № 6. – P. 343-345.

362. Harland, A.R. Nonperturbing measurements of spatially distributed underwater acoustic fields using a scanning laser Doppler vibrometer / A.R. Harland, J.N. Petzing, J.R. Tyrer – DOI 10.1121/1.1635841 // The Journal of the Acoustical Society of America. – 2004. – V. 115, № 1. – P. 187-195.

363. Wilkens, V. Amplitude and phase calibration of hydrophones up to 70 MHz using broadband pulse excitation and an optical reference hydrophone / V. Wilkens, C. Koch – DOI 10.1121/1.1707087 // The Journal of the Acoustical Society of America. – 2004. – V. 115, № 6. – P. 2892-2903.

364. Terasaki, N. Ultrasonic wave induced mechanoluminescence and its application for photocatalysis as ubiquitous light source / N. Terasaki, H. Yamada, C.-N. Xu – DOI 10.1016/j.cattod.2012.04.040 // Catalysis Today. – 2013. – V. 201. – P. 203-208.

365. Fan, Y.-T. Enhanced mechanically induced red-light emitting novel mechanoluminescence materials for ultrasonic visualization and monitoring applications / Y.-T. Fan, Y.-L. Yang, T. Li [et al.] – DOI 10.1039/D0TC05739H // Journal of Materials Chemistry C. – 2021. – V. 9, № 18. – P. 5868-5875.

366. Ding, Y. Ultrasound-Induced mechanoluminescence and optical thermometry toward stimulus-responsive materials with simultaneous trigger response and read-out functions / Y. Ding, B. So, J. Cao, L. Wondraczek – DOI 10.1002/advs.202201631 // Advanced Science. – 2022. – V. 9, № 23. – P. 2201631.

367. ter Haar, G. High intensity focused ultrasound: Physical principles and devices / G. ter Haar, C. Coussios – DOI 10.1080/02656730601186138 // International Journal of Hyperthermia. – 2007. – V. 23, № 2. – P. 89-104.

368. So, B. Optical thermometry of Sm^{3+} on laser-induced local heating for precipitation of PbS quantum dots in glasses / B. So, J. Heo – DOI 10.1111/jace.15495 // Journal of the American Ceramic Society. – 2018. – V. 101, № 8. – P. 3372-3376.

369. Suta, M. Making Nd^{3+} a sensitive luminescent thermometer for physiological temperatures—an account of pitfalls in boltzmann thermometry / M. Suta, Ž. Antić, V. Đorđević [et al.] – DOI 10.3390/nano10030543 // Nanomaterials. – 2020. – V. 10, № 3. – P. 543.

370. Шарипов, Г.Л. Сонолюминесценция суспензий нерастворимых наночастиц карбонила хрома в воде и неорганических кислотах / Г.Л. Шарипов, Б.М. Гареев, А.М. Абдрахманов – DOI 10.21883/PJTF.2018.23.47009.17485 // Письма в Журнал технической физики. – 2018. – Т. 44, № 23. – С. 52-55.

371. Sharipov, G.L. Spectroscopic measurement of electronic temperature in the bubbles during single- and multibubble sonoluminescence of metal carbonyl solutions and nanodispersed suspensions / G.L. Sharipov, B.M. Gareev, A.M. Abdrakhmanov – DOI 10.1016/j.ultsonch.2018.10.028 // Ultrasonics Sonochemistry. – 2019. – V. 51. – P. 178-181.

372. Sharipov, G.L. Porous SiO₂ nanoparticles containing ruthenium or sulfur compounds: Sonochemical producing and sonoluminescence in aqueous suspensions / G.L. Sharipov, A.M. Abdrakhmanov, B.M. Gareev, A.A. Tukhbatullin – DOI 10.1016/j.ultsonch.2019.104842 // Ultrasonics Sonochemistry. – 2020. – V. 61. – 104842.

373. Sharipov, G.L. Single-bubble sonoluminescence of suspensions in dodecane of porous SiO₂ nanoparticles with lanthanide ions / G.L. Sharipov, B.M. Gareev, A.M. Abdrakhmanov – DOI 10.1016/j.jphotochem.2021.113542 // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2021. – V. 421. – 113542.

374. Гареев, Б.М. Атомарная люминесценция Ag при однопузырьковом сонолизе водной суспензии наночастиц серебра / Б.М. Гареев, Г.Л. Шарипов – DOI 10.21883/PJTF.2021.22.51720.18917 // Письма в Журнал технической физики. – 2021. – Т. 47, № 22. – С. 17-20.

375. Gareev, B.M. Single-bubble sonoluminescence of colloidal suspensions as a new technique for sonoluminescent spectroscopic analysis / B.M. Gareev, A.M. Abdrakhmanov, G.L. Sharipov – DOI 10.1177/00037028221114162 // Applied Spectroscopy – V. 76, № 11. – P. 1375-1380.

376. Didenko, Y.T. Suslick, Molecular emission from single-bubble sonoluminescence / Y.T. Didenko, W.B. McNamara Iii, K.S. Suslick – DOI 10.1038/35038020 // Nature. – 2000. – V. 407, № 6806. – P. 877-879.

377. Flannigan, D.J. Emission from electronically excited metal atoms during single-bubble sonoluminescence / D.J. Flannigan, K.S. Suslick – DOI 10.1103/PhysRevLett.99.134301 // Physical Review Letters. – 2007. – V. 99, № 13. – 134301.

378. Sadighi-Bonabi, R. Effects of fluid viscosity on a moving sonoluminescing bubble / R. Sadighi-Bonabi, M. Mirheydari, N. Rezaee, H. Ebrahimi – DOI 10.1103/PhysRevE.84.026301 // Physical Review E. – 2011. – V. 84, № 2. – 026301.

379. Юрченко, О.И. Сонолюминесцентная спектроскопия как новый перспективный метод анализа / О.И. Юрченко, О.С. Калиненко, А.Н. Бакланов [et al.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2016. – Т. 83, № 1. – С. 118-125.

380. Vighetto, V. Insight into sonoluminescence augmented by ZnO-functionalized nanoparticles / V. Vighetto, A. Troia, M. Laurenti [et al.] – DOI 10.1021/acsomega.1c05837 // ACS Omega. – 2022. – V. 7, № 8. – P. 6591-6600.

381. Ancona, A. Leveraging re-chargeable nanobubbles on amine-functionalized ZnO nanocrystals for sustained ultrasound cavitation towards echographic imaging / A. Ancona, A. Troia, N. Garino [et al.] – DOI 10.1016/j.ultsonch.2020.105132 // Ultrasonics Sonochemistry. – 2020. – V. 67. – 105132.

382. Dumontel, B. Enhanced biostability and cellular uptake of zinc oxide nanocrystals shielded with a phospholipid bilayer / B. Dumontel, M. Canta, H. Engelke [et al.] – DOI 10.1039/C7TB02229H // Journal of Materials Chemistry B. – 2017. – V. 5, № 44. – P. 8799-8813.

383. Racca, L. Zinc oxide nanocrystals and high-energy shock waves: a new synergy for the treatment of cancer cells / L. Racca, T. Limongi, V. Vighetto [et al.] – DOI 10.3389/fbioe.2020.00577 // Frontiers in bioengineering and biotechnology. – 2020. – V. 8. – 577.

384. Carofiglio, M. Iron-doped ZnO nanoparticles as multifunctional nanoplatforms for theranostics / M. Carofiglio, M. Laurenti, V. Vighetto [et al.] – DOI 10.3390/nano11102628 // Nanomaterials. – 2021. – V. 11, № 10. – 2628.

385. Ивченко, П.В. Дизайн и синтез металлоценов 4 группы-эффективных прекатализаторов гомо-и сополимеризации алкенов: специальность 02.00.08

«Химия элементоорганических соединений»: Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / Ивченко Павел Васильевич; Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова. – Москва, 2013. – 436 с.

386. Ковязин, П.В. Каталитическое действие хиральных η^5 -комплексов Zr в реакциях алюминийорганических соединений с терминальными алкенами: специальность 02.00.15 «Кинетика и катализ»: Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Ковязин Павел Викторович; Ин-т нефтехимии и катализа. – Уфа, 2015. – 166 с.

387. Парфенова, Л.В. Механизмы реакций гидро-, карбо- и циклометаллирования алкенов с помощью алюминийорганических соединений: специальность 02.00.15 «Кинетика и катализ»: Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / Парфенова Людмила Вячеславовна; Ин-т нефтехимии и катализа. – Уфа, 2012. – 302 с.

388. Карякин, Ю.В. Чистые химические вещества. / Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов – 4-е, доп. и пер. изд. – Москва: Химия, 1974. – 408 с.

389. Рапопорт, Ф.М. Ильинская Лабораторные методы получения чистых газов. / Ф.М. Рапопорт, А.А. Ильинская – Москва: Госхимиздат, 1963. – 420 с.

390. Патент РФ № 2639580, МПК G01N 21/62. Способ определения углеводородных газов в газовых смесях: заявл. 25.07.2016; опубл. 21.12.2017 / Г.Л. Шарипов, А.А. Тухбатуллин, А.Р. Багаутдинова, У.М. Джемилев; заявитель ФГБУН Институт нефтехимии и катализа РАН. – 13 с.

391. Патент РФ №2460061, МПК G01N 21/70. Способ определения состава газовой смеси: заявл. 30.05.2011; опубл. 27.08.2012 / Г.Л. Шарипов, А.А. Тухбатуллин, А.М. Абдрахманов, У.М. Джемилев; заявитель Институт нефтехимии и катализа РАН. – 9 с.

392. 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.

393. 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.

394. Тухбатуллин, А.А. Механолюминесценция сульфата церия в атмосфере смеси O₂ 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.

395. 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 10.7868/S0030403414050286 // Оптика и спектроскопия. – 2014. – Т. 116, № 5. – С. 747-747.

396. 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.

397. Патент РФ №2759428, МПК В01J19/10. Лабораторный реактор для ультразвуковой обработки с регистрацией люминесценции в растворах и суспензиях: заявл. 03.04.2020; опубл. 12.11.2021 / Г.Л. Шарипов, А.А. Тухбатуллин, А.М. Абдрахманов, Б.М. Гареев.; заявитель ФГБУН Уфимский федеральный исследовательский центр РАН. – 11 с.

398. Sheldrick, G. A short history of SHELX / G. Sheldrick – DOI 10.1107/S0108767307043930 // Acta Crystallographica Section A. – 2008. – V. 64, № 1. – P. 112-122.

399. Suzuki, K. Reevaluation of absolute luminescence quantum yields of standard solutions using a spectrometer with an integrating sphere and a back-thinned CCD detector / K. Suzuki, A. Kobayashi, S. Kaneko [et al.] – DOI 10.1039/B912178A // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2009. – V. 11, № 42. – P. 9850-9860.

400. Brouwer, A.M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report) / A.M. Brouwer – DOI 10.1351/PAC-REP-10-09-31 // Pure and Applied Chemistry. – 2011. – V. 83, № 12. – P. 2213-2228.

401. Takada, N. Mechanoluminescent properties of europium complexes / N. Takada, J.-i. Sugiyama, R. Katoh [et al.] – DOI 10.1016/S0379-6779(98)80058-1 // Synthetic Metals. – 1997. – V. 91, № 1. – P. 351-354.

402. Olawale, D.O. Progress in triboluminescence-based smart optical sensor system / D.O. Olawale, T. Dickens, W.G. Sullivan [et al.] – DOI 10.1016/j.jlumin.2011.03.015 // Journal of Luminescence. – 2011. – V. 131, № 7. – P. 1407-1418.

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

404. Sharipov, G.L. Triboluminescence of inorganic lanthanide salts // Triboluminescence: Theory, synthesis, and application / D.O. Olawale [et al.] – Cham: Springer International Publishing, 2016. – P. 273-303.

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

406. Зайдель, А.Н. О поглощении и флуоресценции растворов солей церия и празеодима / А.Н. Зайдель, Л.И. Ларионов, А.Н. Филиппов // Доклады Академии наук СССР. – Т. 4 –, 1940. – С. 25-27.

407. Светашев, А.Г. Люминесценция иона Ce^{3+} в водных растворах / А.Г. Светашев, М.П. Цвирко // Оптика и спектроскопия. – 1984. – Т. 56. – С. 842-846.

408. Полуэктов, Н.С. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. / Н.С. Полуэктов, Л.И. Кононенко, Н.П. Ефрюшина, С.В. Бельтюкова – Киев: Наукова думка, 1989. – 253 с.

409. Bakane, M.A. Luminescence studies of decomposition of ceric sulfate / M.A. Bakane, C.P. Joshi, S.V. Moharil [et al.] – DOI 10.1002/bio.1269 // Luminescence –2011. – V. 26, № 6. – P. 553-556.

410. 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.

411. Светашев, А.Г. Люминесценция РЗ ионов при возбуждении в 4f-5d полосы поглощения. Водные растворы хлоридов Tb и Pr / А.Г. Светашев, М.П. Цвирко // Оптика и спектроскопия. – 1981. – Т. 51. – С. 1034-1037.

412. Кондратьева, Е.В. Исследование длительности и интенсивности люминесценция трёхвалентных ионов гадолиния и тербия в растворах / Е.В. Кондратьева, Г.С. Лазеева // Оптика и спектроскопия. – 1960. – Т. 8. – С. 132-134.

413. Sinha. A.P.B. Fluorescence and laser action in rare earth chelates // Spectroscopy in Inorganic Systems / C.N.R. Rao, J.R. Ferraro Academic Press, 1970. – P. 255-288.

414. Tanaka, K. Triboluminescence of alkaline earth aluminate polycrystals doped with Dy³⁺ / K. Tanaka, K. Fujita, T. Taniguchi [et al.] – DOI 10.1063/1.1290735 // Journal of Applied Physics. – 2000. – V. 88, № 7. – P. 4069-4074.

415. Wang, X. Dynamic pressure mapping of personalized handwriting by a flexible sensor matrix based on the mechanoluminescence process / X. Wang, H. Zhang, R. Yu [et al.] – DOI 10.1002/adma.201405826 // Advanced Materials. – 2015. – V. 27, № 14. – P. 2324-2331.

416. Wong, M.-C. Temporal and remote tuning of piezophotonic-effect-induced luminescence and color gamut via modulating magnetic field / M.-C. Wong, L. Chen, G. Bai [et al.] – DOI 10.1002/adma.201701945 // Advanced Materials. – 2017. – V. 29, № 43. – 1701945.

417. Li, L. Force-induced 1540 nm luminescence: Role of piezotronic effect in energy transfer process for mechanoluminescence / L. Li, L. Wondraczek, M. Peng [et al.] – DOI 10.1016/j.nanoen.2019.104413 // Nano Energy. – 2020. – V. 69. – P. 104413.

418. Wang, H. Pressure- and Rate-dependent mechanoluminescence with maximized efficiency and tunable wavelength in ZnS: Mn²⁺, Eu³⁺ / H. Wang, X. Chen, J. Li [et al.] – DOI 10.1021/acsami.3c04093 // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2023. – V. 15, № 23. – P. 28204-28214.

419. Someya, S. Munakata, Lifetime-based measurement of stress using mechanoluminescence of SrAl₂O₄:Eu²⁺ / S. Someya, K. Ishii, M. Saeki, T. Munakata – DOI 10.1364/OL.38.001095 // Optics Letters. – 2013. – V. 38, № 7. – P. 1095-1097.

420. Chandra, B.P. Piezoelectrically-induced trap-depth reduction model of elastico-mechanoluminescent materials / B.P. Chandra, V.K. Chandra, P. Jha – DOI 10.1016/j.physb.2014.12.007 // Physica B: Condensed Matter. – 2015. – V. 461. – P. 38-48.

421. Zhao, Y. Multiresponsive emissions in luminescent ions doped quaternary piezophotonic materials for mechanical-to-optical energy conversion and sensing applications / Y. Zhao, D. Peng, G. Bai [et al.] – DOI 10.1002/adfm.202010265 // Advanced Functional Materials. – 2021. – V. 31, № 22. – 2010265.

422. Stein, G. Energy gap law in the solvent isotope effect on radiationless transitions of rare earth ions / G. Stein, E. Würzberg – DOI 10.1063/1.430264 // The Journal of Chemical Physics. – 1975. – V. 62, № 1. – P. 208-213.

423. Kaur, P. Sm³⁺ doped lithium aluminoborate glasses for orange coloured visible laser host material / P. Kaur, S. Kaur, G.P. Singh, D.P. Singh – DOI 10.1016/j.ssc.2013.07.021 // Solid State Communications. – 2013. – V. 171. – P. 22-25.

424. Bünzli, J.-C.G. Lanthanide mechanoluminescence / J.-C.G. Bünzli, K.-L. Wong – DOI 10.1016/j.jre.2017.09.005 // Journal of Rare Earths. – 2018. – V. 36, № 1. – P. 1-41.

425. Chandra, B.P. Cleavage Mechanoluminescence in Crystals / B.P. Chandra, M.S. Khan, M.H. Ansari – DOI 10.1002/(SICI)1521-4079(1998)33:2<291::AID-CRAT291>3.0.CO;2-3 // Crystal Research and Technology. – 1998. – V. 33, № 2. – P. 291-302.

426. Tuxhatullin, A.A. Thermoluminescence of uranyl salts under mechano-destruction / A.A. Tuxhatullin, G.L. Sharipov – DOI 10.1016/j.phpro.2015.10.003 // Physics Procedia. – 2015. – V. 76. – P. 11-15.

427. Jørgensen, C.K. The uranyl ion, fluorescent and fluorine-like: A review / C.K. Jørgensen, R. Reisfeld – DOI 10.1149/1.2119781 // Journal of The Electrochemical Society. – 1983. – V. 130, № 3. – P. 681-684.

428. Leung, A.F. Fluorescence properties of uranyl nitrates / A.F. Leung, L. Hayashibara, J. Spadaro – DOI 10.1016/S0022-3697(98)00294-7 // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1999. – V. 60, № 3. – P. 299-304.

429. Daniels, F. Thermoluminescence as a research tool / F. Daniels, C.A. Boyd, D.F. Saunders – DOI 10.1126/science.117.3040.343 // Science. – 1953. – V. 117, № 3040. – P. 343-349.

430. Шварц, К.К. Термоллюминесцентная дозиметрия. / К.К. Шварц, З.А. Грант, Т.К. Межс, М.М. Грубе – АН ЛатвССР, Ин-т физики Рига: Зинатне, 1968. – 185 с.

431. Вонсяцкий, В.А. Радиотермоллюминесценция полимеров // Новые методы исследования полимеров / Ю.С. Липатов. – Киев: Наукова думка, 1975. – P. 169-191.

432. Nyswander, R.E. Tribothermoluminescence / R.E. Nyswander, B.E. Cohn – DOI 10.1103/PhysRev.36.1257 // Physical Review. – 1930. – V. 36, № 7. – P. 1257-1260.

433. Debenedetti, A. On the mechanical activation of thermoluminescence in calcite / A. Debenedetti – DOI 10.1007/BF02744206 // Il Nuovo Cimento. – 1958. – V. 7, № 2. – P. 251-254.

434. Shastry, S.S. TL sensitivity of CaSO₄:Dy phosphor powder — Effect of grinding / S.S. Shastry, R.K. Kher – DOI 10.1016/0029-554X(79)90692-X // Nuclear Instruments and Methods. – 1979. – V. 159, № 2. – P. 593-595.

435. Mendenhall, D.G. The autoradioluminescence of uranyl salts. A new luminescence emission standard for 500 – 600 nm / G. D. Mendenhall, X. Hu – DOI

10.1016/1010-6030(90)80007-K // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 1990. – V. 52, № 2. – P. 285-302.

436. Лущик, Ч.Б. К теории термического высвечивания / Ч.Б. Лущик // Доклады АН СССР. – 1955. – Т. 101. – С. 641-644.

437. Rinck, B. Übergangswahrscheinlichkeiten für strahlende und strahlungslose Prozesse im kristallinen $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ / B. Rinck – DOI 10.1515/zna-1948-0706 // Zeitschrift für Naturforschung A. – 1948. – V. 3, № 7. – P. 406-II.

438. Мамыкин, А.А. Хемилюминесценция при термическом разложении персульфата натрия в присутствии сульфата тербия. II. Влияние кристаллизационной воды / А.А. Мамыкин, А.В. Мамыкин, С.С. Остахов, В.П. Казаков // Химия высоких энергий. – 2010. – Т. 44, № 2. – С. 142-145.

439. Ермолаев, В.Л. Применение люминесцентно-кинетических методов для изучения комплексообразования ионов лантаноидов в растворах / В.Л. Ермолаев, Е.Б. Свешникова // Успехи химии. – 1994. – Т. 63, № 11. – С. 962-980.

440. Kropp, J.L. Luminescence and energy transfer in solutions of rare-earth complexes. I. Enhancement of fluorescence by deuterium substitution / J.L. Kropp, M.W. Windsor – DOI 10.1063/1.1696166 // The Journal of Chemical Physics. – 1965. – V. 42, № 5. – P. 1599-1608.

441. Freeman, J.J. The effect of deuterium on the luminescence decay times of solvated rare earth chlorides / J.J. Freeman, G.A. Crosby, K.E. Lawson – DOI 10.1016/0022-2852(64)90087-6 // Journal of Molecular Spectroscopy. – 1964. – V. 13, № 1. – P. 399-406.

442. Gallagher, P.K. Fluorescence of trivalent europium in D_2O – H_2O mixtures / P.K. Gallagher – DOI 10.1063/1.1697000 // The Journal of Chemical Physics. – 1965. – V. 43, № 5. – P. 1742-1744.

443. Ahlefeldt, R.L. Optical lifetime and linewidth studies of the ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ transition in $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: A potential material for quantum memory applications / R.L. Ahlefeldt, N.B. Manson, M.J. Sellars – DOI 10.1016/j.jlumin.2011.12.036 // Journal of Luminescence. – 2013. – V. 133. – P. 152-156.

444. Казаков, В.П. Радиолюминесценция водных растворов. / В.П. Казаков, Г.Л. Шарипов – Москва: Наука, 1986. – 136 с.

445. Шарипов, Г.Л. Аномальный изотопный эффект при многопузырьковой сонолюминесценции водных растворов хлорида тербия / Г.Л. Шарипов, Р.Х. Гайнетдинов, А.М. Абдрахманов // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2006. – Т. 83, № 11. – С. 584-587.

446. Шарипов, Г.Л. Сонолюминесценция хлорида тербия в смеси H_2O-D_2O / Г.Л. Шарипов, Р.Х. Гайнетдинов, А.М. Абдрахманов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2006. № 7. – С. 1074-1078.

447. Шарипов, Г.Л. Многопузырьковая сонолюминесценция хлорида европия(III) в тяжелой воде / Г.Л. Шарипов, Р.Х. Гайнетдинов, А.М. Абдрахманов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2008. № 9. – С. 1793-1796.

448. Sharipov, G.L. Luminescence of OD radical as an evidence for water decomposition under destruction of the deuterated terbium sulfate crystal hydrate / G.L. Sharipov, A.A. Tukhbatullin, M.R. Muftakhutdinov, A.M. Abdrakhmanov – DOI 10.1016/j.jlumin.2013.11.086 // Journal of Luminescence. – 2014. – V. 148. – P. 79-81.

449. Sharipov, G.L. The H_2O/D_2O 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.

450. Wei, D.Y. Crystal structure of terbium sulfate octahydrate, $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, and of dysprosium sulfate octahydrate, $Dy_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ / D.Y. Wei, Y.-Q. Zheng – DOI 10.1524/ncrs.2003.218.jg.23 // Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures. – 2003. – V. 218, № JG. – P. 23-24.

451. Lakowicz, J.R. Principles of fluorescence spectroscopy // Principles of Fluorescence Spectroscopy / J.R. Lakowicz. – Boston, MA: Springer US, 2006. – P. 954.

452. Tanaka, F. Kinetics and mechanism for luminescence quenching of lanthanide ions by the nitrite ion in aqueous solution / F. Tanaka, T. Ishibashi, M.

Okamoto – DOI 10.1016/1010-6030(93)80146-Z // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 1993. – V. 74, № 1. – P. 15-19.

453. Зайдель, А.Н. Люминесценция растворов солей редких земель / А.Н. Зайдель // Известия АН СССР. Серия физическая. – 1945. – Т. 9. – С. 329-333.

454. Шарипов, Г.Л. О механизме тушения сонолюминесценции иона Tb^{3+} в водных растворах ионами NO_3^- и NO_2^- / Г.Л. Шарипов, Л.Р. Якшембетова, А.М. Абдрахманов [et al.] – DOI 10.31040/2222-8349-2018-0-4-48-54 // Известия Уфимского научного центра РАН. – 2018. – № 4. – С. 48-54.

455. Шарипов, Г.Л. Тушение трибо-и фотолюминесценции в смеси кристаллов $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ и $NaNO_2$ / Г.Л. Шарипов, А.А. Тухбатуллин, А.М. Абдрахманов, М.Р. Муфтахутдинов // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83, № 10. – С. 128-131.

456. Гусев, О.Б. Передача энергии между нанокристаллами кремния / О.Б. Гусев, А.А. Прокофьев, О.А. Маслова [et al.] // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2011. – Т. 93, № 3. – С. 162-165.

457. Bolesta, I.M. High-energy frenkel cation exciton and specific features of its self-trapping in the CdI_2 - PbI_2 crystal system / I.M. Bolesta, V.V. Vistovskii, N.V. Gloskovskaya [et al.] – DOI 10.1134/S1063783411040081 // Physics of the Solid State. – 2011. – V. 53, № 4. – P. 799-803.

458. Нурмухаметов, Р.Н. Фотопроцессы в растворах антрацена с фуллеренами / Р.Н. Нурмухаметов, Л.В. Волкова, Ю.И. Кирюхин [et al.] // Доклады АН – 1993. – Т. 331. – С. 323-325.

459. Arbogast, J.W. Photophysical properties of sixty atom carbon molecule (C_{60}) / J.W. Arbogast, A.P. Darmanyany, C.S. Foote [et al.] – DOI 10.1021/j100154a006 // The Journal of Physical Chemistry. – 1991. – V. 95, № 1. – P. 11-12.

460. Булгаков, Р.Г. Фуллерен C_{60} -суперэффективный тушитель синглетно-возбужденных состояний полициклических ароматических углеводородов / Р.Г. Булгаков, Д.И. Галимов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2007. № 3. – С. 432-436.

461. Булгаков, Р.Г. Фуллерен C60-ультраэффективный тушитель синглетно-возбужденного адамантана, генерируемого при фото-и хемивозбуждении / Р.Г. Булгаков, Д.И. Галимов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2007. № 5. – С. 1044-1027.

462. Yang, C.Y. Morphology of composites of semiconducting polymers mixed with C60 / C.Y. Yang, A.J. Heeger – DOI 10.1016/S0379-6779(97)80058-6 // Synthetic Metals. – 1996. – V. 83, № 2. – P. 85-88.

463. Licht, S. Fullerene photoelectrochemical solar cells / S. Licht, O. Khaselev, P.A. Ramakrishnan [et al.] – DOI 10.1016/S0927-0248(97)00014-7 // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 1998. – V. 51, № 1. – P. 9-19.

464. Каманина, Н.В. Исследование эффекта оптического ограничения лазерного излучения в фуллеренсодержащей системе COANP-полиимид / Н.В. Каманина, Л.Н. Капорский, А. Leyderman, А. Barrientos // Письма в Журнал технической физики. – 2000. – Т. 26, № 7. – С. 24-30.

465. Юрре, Т.А. Органические материалы для фотовольтаических и светоизлучающих устройств / Т.А. Юрре, Л.И. Рудая, Н.В. Климова, В.В. Шаманин // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т. 37, № 7. – С. 835-843.

466. Салихов, Р.Б. Фотопреобразователи солнечной энергии на основе тонких пленок органических материалов / Р.Б. Салихов, Ю.Н. Биглова, Ю.М. Юмагузин [et al.] // Письма в Журнал технической физики. – 2013. – Т. 39, № 19. – С. 25-31.

467. Булгаков, Р.Г. Тушение фуллереном C60 электронновозбужденных ионов лантанидов Ln^{3+*} / Р.Г. Булгаков, Д.И. Галимов, Ю.Г. Пономарева [et al.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2006. № 6. – С. 921-925.

468. Булгаков, Р.Г. Новое свойство фуллеренов – аномально эффективное тушение электронно-возбужденных состояний за счет передачи энергии на молекулы C70 и C60 / Р.Г. Булгаков, Д.И. Галимов, Д.Ш. Сабиров // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2007. – Т. 85, № 12. – С. 767-770.

469. Tukhbatullin, A.A. The effect of fullerenes C₆₀ and C₇₀ on the photo- and triboluminescence of terbium sulphate crystallohydrate in the solid phase / A.A. Tukhbatullin, G.L. Sharipov, A.R. Bagautdinova – DOI 10.1039/C5RA28067B // RSC Advances. – 2016. – V. 6, № 32. – P. 26531-26534.

470. Jarrett, C.P. Newbould, R.H. Friend, Transport studies in C₆₀ and C₆₀/C₇₀ thin films using metal-insulator-semiconductor field-effect transistors / C.P. Jarrett, K. Pichler, R. Newbould, R.H. Friend – DOI 10.1016/0379-6779(96)80052-X // Synthetic Metals. – 1996. – V. 77, № 1. – P. 35-38.

471. Kaneto, K. K. K. Transport mechanisms in evaporated C₆₀ film evaluated by means of field effect / K.K.K. Kaneto, K.Y.K. Yamanaka, K.R.K. Rikitake [et al.] – DOI 10.1143/jjap.35.1802 // Japanese Journal of Applied Physics. – 1996. – V. 35, № 3R. – 1802.

472. Макарова, Т.Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов / Т.Л. Макарова // Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т. 35, № 3. – С. 257-293.

473. Lin, M.E. Electron emission from an individual, supported C₆₀ molecule / M.E. Lin, R.P. Andres, R. Reifengerger, D.R. Huffman – DOI 10.1103/PhysRevB.47.7546 // Physical Review B. – 1993. – V. 47, № 12. – P. 7546-7553.

474. Тучин, А.В. Квадратичный эффект Штарка в фуллерене C₆₀ при низкосимметричных ориентациях в поле / А.В. Тучин, Л.А. Битюцкая, Е.Н. Бормонтов // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, № 8. – С. 1632-1635.

475. Шарипов, Г.Л. Сонолюминесценция водных растворов солей лантанидов / Г.Л. Шарипов, Р.Х. Гайнетдинов, А.М. Абдрахманов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2003. № 9. – С. 1866-1869.

476. Holder, E. New trends in the use of transition metal–ligand complexes for applications in electroluminescent devices / E. Holder, B.M.W. Langeveld, U.S. Schubert – DOI 10.1002/adma.200400284 // Advanced Materials. – 2005. – V. 17, № 9. – P. 1109-1121.

477. Allendorf, M.D. Luminescent metal–organic frameworks / M.D. Allendorf, C.A. Bauer, R.K. Bhakta, R.J.T. Houk – DOI 10.1039/B802352M // *Chemical Society Reviews*. – 2009. – V. 38, № 5. – P. 1330-1352.

478. Cui, Y. Luminescent functional metal–organic frameworks / Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen – DOI 10.1021/cr200101d // *Chemical Reviews*. – 2012. – V. 112, № 2. – P. 1126-1162.

479. Yam, V.W.-W. Light-emitting self-assembled materials based on d8 and d10 transition metal complexes / V.W.-W. Yam, V.K.-M. Au, S.Y.-L. Leung – DOI 10.1021/acs.chemrev.5b00074 // *Chemical Reviews*. – 2015. – V. 115, № 15. – P. 7589-7728.

480. Nakayama, H. Crystal structures and triboluminescence based on trifluoromethyl and pentafluorosulfanyl substituted asymmetric N-phenyl imide compounds / H. Nakayama, J.-i. Nishida, N. Takada [et al.] – DOI 10.1021/cm202650u // *Chemistry of Materials*. – 2012. – V. 24, № 4. – P. 671-676.

481. Birks, J.B. The theory and practice of scintillation counting. International series of monographs in electronics and instrumentation / J.B. Birks – London: Pergamon, 1964. – 684 c.

482. 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.

483. Sweeting, L.M. Crystal structure and triboluminescence. 1. 9-anthryl carbinols / L.M. Sweeting, A.L. Rheingold – DOI 10.1021/j100331a022 // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1988. – V. 92, № 20. – P. 5648-5655.

484. Sweeting, L.M. Crystal structure and triboluminescence 2. 9-anthracenecarboxylic acid and its esters / L.M. Sweeting, A.L. Rheingold, J.M. Gingerich [et al.] – DOI 10.1021/cm960438r // *Chemistry of Materials*. – 1997. – V. 9, № 5. – P. 1103-1115.

485. Wu, W. Triboluminescence of 3,6-dibromocarbazole / W. Wu, T. Narisawa, S. Hayashi – DOI 10.1143/jjap.40.1294 // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2001. – V. 40, № 3R. – P. 1294-1296.

486. Kan, L. Anthracene dimer crosslinked polyurethanes as mechanoluminescent polymeric materials / L. Kan, H. Cheng, B. Li [et al.] – DOI 10.1039/C8NJ06005C // *New Journal of Chemistry*. – 2019. – V. 43, № 6. – P. 2658-2664.

487. Gogoi, G. Mechano-luminescent behavior of a pyridine-containing anthracene derivative: Role of aromatic stacking interactions / G. Gogoi, D. Kashyap, R.J. Sarma – DOI 10.1021/acs.cgd.8b00271 // *Crystal Growth & Design*. – 2018. – V. 18, № 9. – P. 4963-4970.

488. Zhang, X. Ultralong UV/mechano-excited room temperature phosphorescence from purely organic cluster excitons / X. Zhang, L. Du, W. Zhao [et al.] – DOI 10.1038/s41467-019-13048-x // *Nature Communications*. – 2019. – V. 10, № 1. – 5161.

489. Huang, L. Stimuli-responsive purely organic room-temperature phosphorescence materials / L. Huang, C. Qian, Z. Ma – DOI 10.1002/chem.202000526 // *Chemistry—A European Journal*. – 2020. – V. 26, № 52. – P. 11914-11930.

490. Тухбатуллин, А.А. Триболоминесценция трифенилена / А.А. Тухбатуллин, Г.Л. Шарипов – DOI 10.33184/bulletin-bsu-2021.3.8 // *Вестник Башкирского университета*. – 2021. – Т. 26, № 3. – С. 591-596.

491. Birks, J.B. Excimers / J.B. Birks – DOI 10.1088/0034-4885/38/8/001 // *Reports on Progress in Physics*. – 1975. – V. 38, № 8. – P. 903-974.

492. Seko, T. Excimer emission of anthracene, perylene, coronene and pyrene microcrystals dispersed in water / T. Seko, K. Ogura, Y. Kawakami [et al.] – DOI 10.1016/S0009-2614(98)00629-0 // *Chemical Physics Letters*. – 1998. – V. 291, № 3. – P. 438-444.

493. Katoh, R. Fluorescence quantum yield of aromatic hydrocarbon crystals / R. Katoh, K. Suzuki, A. Furube [et al.] – DOI 10.1021/jp807684m // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113, № 7. – P. 2961-2965.

494. Hoekstra, A. Refinement of the crystal structure of trans-stilbene (TSB). The molecular structure in the crystalline and gaseous phases / A. Hoekstra, P.

Meertens, A. Vos – DOI 10.1107/S0567740875008953 // Acta Crystallographica Section B. – 1975. – V. 31, № 12. – P. 2813-2817.

495. Rice, A.P. A temperature dependent X-ray study of the order–disorder enantiotropic phase transition of p-terphenyl / A.P. Rice, F.S. Tham, E.L. Chronister – DOI 10.1007/s10870-012-0378-6 // Journal of Chemical Crystallography. – 2013. – V. 43, № 1. – P. 14-25.

496. Potticary, J. An unforeseen polymorph of coronene by the application of magnetic fields during crystal growth / J. Potticary, L.R. Terry, C. Bell [et al.] – DOI 10.1038/ncomms11555 // Nature Communications. – 2016. – V. 7, № 1. – 11555.

497. Ahmed, F.R. The crystal structure of triphenylene / F.R. Ahmed, J. Trotter – DOI 10.1107/S0365110X63001365 // Acta Crystallographica. – 1963. – V. 16, № 6. – P. 503-508.

498. Bowen, E.J. Resonance transfer of electronic energy in organic crystals / E.J. Bowen, E. Mikiewicz, F.W. Smith – DOI 10.1088/0370-1298/62/1/305 // Proceedings of the Physical Society. Section A. – 1949. – V. 62, № 1. – P. 26-31.

499. Zhao, Y. A prototype for graphene material simulation: Structures and interaction potentials of coronene dimers / Y. Zhao, D.G. Truhlar – DOI 10.1021/jp710918f // The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – V. 112, № 11. – P. 4061-4067.

500. Podeszwa, R. Interactions of graphene sheets deduced from properties of polycyclic aromatic hydrocarbons / R. Podeszwa – DOI 10.1063/1.3300064 // The Journal of Chemical Physics. – 2010. – V. 132, № 4. – P. 044704.

501. Chi, Y. Transition-metal phosphors with cyclometalating ligands: fundamentals and applications / Y. Chi, P.-T. Chou – DOI 10.1039/B916237B // Chemical Society Reviews. – 2010. – V. 39, № 2. – P. 638-655.

502. Yersin, H. The triplet state of organo-transition metal compounds. Triplet harvesting and singlet harvesting for efficient OLEDs / H. Yersin, A.F. Rausch, R. Czerwieniec [et al.] – DOI 10.1016/j.ccr.2011.01.042 // Coordination Chemistry Reviews. – 2011. – V. 255, № 21. – P. 2622-2652.

503. Xu, H. Recent progress in metal–organic complexes for optoelectronic applications / H. Xu, R. Chen, Q. Sun [et al.] – DOI 10.1039/C3CS60449G // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – V. 43, № 10. – P. 3259-3302.

504. Loukova, G.V. Phosphorescent ligand-to-metal charge-transfer excited states in the group IVB metallocene triad / G.V. Loukova, V.A. Smirnov – DOI 10.1016/S0009-2614(00)00977-5 // *Chemical Physics Letters*. – 2000. – V. 329, № 5. – P. 437-442.

505. Hong, E. Mechano- and electroluminescence of a dissymmetric hafnium carborane complex / E. Hong, H. Jang, Y. Kim [et al.] – DOI 10.1002/1521-4095(200107)13:14<1094::AID-ADMA1094>3.0.CO;2-U // *Advanced Materials*. – 2001. – V. 13, № 14. – P. 1094-1096.

506. Loukova, G.V. Ligand-to-metal charge transfer excited states with unprecedented luminescence yield in fluid solution / G.V. Loukova, W. Huhn, V.P. Vasiliev, V.A. Smirnov – DOI 10.1021/jp0721797 // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2007. – V. 111, № 20. – P. 4117-4121.

507. Shin, C.H. Group 4 ansa-metallocenes derived from o-carborane and their luminescent properties / C.H. Shin, Y. Han, M.H. Lee, Y. Do – DOI 10.1016/j.jorganchem.2008.12.062 // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2009. – V. 694, № 11. – P. 1623-1631.

508. Romain, C. Redox and luminescent properties of robust and air-stable N-heterocyclic carbene group 4 metal complexes / C. Romain, S. Choua, J.-P. Collin [et al.] – DOI 10.1021/ic500718y // *Inorganic Chemistry*. – 2014. – V. 53, № 14. – P. 7371-7376.

509. Zhang, Y. Photoluminescence of seven-coordinate zirconium and hafnium complexes with 2,2'-pyridylpyrrolide ligands / Y. Zhang, N.G. Akhmedov, J.L. Petersen, C. Milsmann – DOI 10.1002/chem.201804671 // *Chemistry–A European Journal*. – 2019. – V. 25, № 12. – P. 3042-3052.

510. Zhang, Y. Delayed fluorescence from a zirconium(IV) photosensitizer with ligand-to-metal charge-transfer excited states / Y. Zhang, T.S. Lee, J.M. Favale [et al.]

– DOI 10.1038/s41557-020-0430-7 // Nature Chemistry. – 2020. – V. 12, № 4. – P. 345-352.

511. Hoveyda, A.H. Enantioselective C—C and C—H bond formation mediated or catalyzed by chiral ebthi complexes of titanium and zirconium / A.H. Hoveyda, J.P. Morken – DOI 10.1002/anie.199612621 // Angewandte Chemie International Edition. – 1996. – V. 35, № 12. – P. 1262-1284.

512. Джемилев, У.М. Металлокомплексный катализ в синтезе алюминийорганических соединений / У.М. Джемилев, А.Г. Ибрагимов // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 2. – С. 134-149.

513. Marek, I. Titanium and zirconium in organic synthesis. / I. Marek, V. Snieckus – 1st edition изд. – Weinheim: Wiley-VCH, 2002. – 537 с.

514. Kendall, C. Metallocenes in regio- and stereoselective synthesis. / C. Kendall, M. Kotora, Z. Li [et al.] – Springer-Verlag Berlin, Heidelberg: Springer Science & Business Media, 2005. – 244 с.

515. Dzhemilev, U.M. Ibragimov, Catalytic cyclometalation reaction of unsaturated compounds in synthesis of magna- and aluminacarbo-cycles / U.M. Dzhemilev, A.G. Ibragimov – DOI 10.1016/j.jorganchem.2010.01.002 // Journal of Organometallic Chemistry. – 2010. – V. 695, № 8. – P. 1085-1110.

516. Dyakonov V.A. Dzhemilev reactions in organic and organometallic synthesis. / V.A. Dyakonov – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2010. – 96 с.

517. Negishi, E.-i. Discovery of ZACA reaction: Zr-catalyzed asymmetric carboalumination of alkenes / E.-i. Negishi – DOI 10.3998/ark.5550190.0012.803 // ARKIVOC. – 2010. – V. 2011, № 8. – P. 34-53.

518. Парфенова, Л.В. Механизмы реакций алюминийорганических соединений с алкенами и алкинами, катализируемых комплексами циркония / Л.В. Парфенова, Л.М. Халилов, У.М. Джемилев // Успехи химии. – 2012. – Т. 81, № 6. – С. 524-548.

519. Абакумов, Г.А. Перспективные точки роста и вызовы элементорганической химии / Г.А. Абакумов, А.В. Пискунов, В.К. Черкасов [et al.] – DOI 10.1070/RCR4795 // Успехи химии. – 2018. – Т. 87, № 5. – С. 393-507.

520. Resconi, L. Selectivity in propene polymerization with metallocene catalysts / L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi – DOI 10.1021/cr9804691 // Chemical Reviews. – 2000. – V. 100, № 4. – P. 1253-1346.

521. Gladysz, J.A. Frontiers in metal-catalyzed polymerization: Designer metallocenes, designs on new monomers, demystifying MAO, metathesis déshabillé / J.A. Gladysz – DOI 10.1021/cr000450+ // Chemical Reviews. – 2000. – V. 100, № 4. – P. 1167-1168.

522. Alt, H.G. Metallacyclic metallocene complexes as catalysts for olefin polymerization / H.G. Alt, E.H. Licht, A.I. Licht, K.J. Schneider – DOI 10.1016/j.ccr.2005.01.016 // Coordination Chemistry Reviews. – 2006. – V. 250, № 1. – P. 2-17.

523. Шарипов, Г.Л. Триболоминесценция η^5 -комплексов циркония / Г.Л. Шарипов, А.А. Тухбатуллин, П.В. Ковязин [et al.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2015. № 12. – С. 2776-2779.

524. Лукова, Г.В. электронные состояния d^0 -комплексов ранних переходных металлов и перенос энергии на непредельные углеводороды в химии / Г.В. Лукова, В.А. Смирнов // Химия высоких энергий. – 2007. – Т. 41, № 4. – С. 253-270.

525. Loukova, G.V. Unraveling electronic properties of an organometallic solute: Lippert-Mataga and quantum-chemical extensive study / G.V. Loukova, V.P. Vasiliev, A.A. Milov [et al.] – DOI 10.1016/j.jphotochem.2016.04.023 // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2016. – V. 327. – P. 6-14.

526. Tukhbatullin, A.A. Photoluminescence and mechanoluminescence of solid-state zirconocene dichlorides / A.A. Tukhbatullin, P.V. Kovyazin, G.L. Sharipov [et al.] – DOI 10.1002/bio.4020 // Luminescence. – 2021. – V. 36, № 4. – P. 943-950.

527. Loukova, G.V. The first experimental approach to probing frontier orbitals and HOMO–LUMO gap in bent metallocenes / G.V. Loukova – DOI 10.1016/S0009-2614(02)00031-3 // Chemical Physics Letters. – 2002. – V. 353, № 3. – P. 244-252.

528. Loukova, G.V. Photophysics of group IV metallocenes // Organometallic compounds: Preparation, structure and properties. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2011. – P. 159-196.

529. Urazowski, I.F. Novel group 4b ansa-metallocene complexes with the shortest bridge: [1,1'-isopropylidene-3,3'-di-t.Bu-bis(η^5 -cyclopentadienyl)] Ti and Zr dichlorides / I.F. Urazowski, L.O. Atovmyan, S.G. Mkoyan [et al.] – DOI 10.1016/S0022-328X(96)06859-3 // Journal of Organometallic Chemistry. – 1997. – V. 536-537. – P. 531-536.

530. Miyaura, N. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds / N. Miyaura, A. Suzuki – DOI 10.1021/cr00039a007 // Chemical Reviews. – 1995. – V. 95, № 7. – P. 2457-2483.

531. Ritleng, V. Ru-, Rh-, and Pd-catalyzed C–C bond formation involving C–H activation and addition on unsaturated substrates: Reactions and mechanistic aspects / V. Ritleng, C. Sirlin, M. Pfeffer – DOI 10.1021/cr0104330 // Chemical Reviews. – 2002. – V. 102, № 5. – P. 1731-1770.

532. Prier, C.K. Visible Light Photoredox Catalysis with Transition Metal Complexes: Applications in Organic Synthesis / C.K. Prier, D.A. Rankic, D.W.C. MacMillan – DOI 10.1021/cr300503r // Chemical Reviews. – 2013. – V. 113, № 7. – P. 5322-5363.

533. Gao, F.G. High-brightness and low-voltage light-emitting devices based on trischelated ruthenium(II) and tris(2,2'-bipyridine)osmium(II) emitter layers and low melting point alloy cathode contacts / F.G. Gao, A.J. Bard – DOI 10.1021/cm020117h // Chemistry of Materials. – 2002. – V. 14, № 8. – P. 3465-3470.

534. Slinker, J. Solid-state electroluminescent devices based on transition metal complexes / J. Slinker, D. Bernards, P.L. Houston [et al.] – DOI 10.1039/B304265K // Chemical Communications. – 2003. DOI 10.1039/B304265K № 19. – P. 2392-2399.

535. Visbal, R. N-heterocyclic carbene metal complexes: photoluminescence and applications / R. Visbal, M.C. Gimeno – DOI 10.1039/C3CS60466G // Chemical Society Reviews. – 2014. – V. 43, № 10. – P. 3551-3574.

536. Chi, Y. Metal complexes with pyridyl azolates: Design, preparation and applications / Y. Chi, B. Tong, P.-T. Chou – DOI 10.1016/j.ccr.2014.08.012 // Coordination Chemistry Reviews. – 2014. – V. 281. – P. 1-25.

537. Hsu, C.-W. Triboluminescence and metal phosphor for organic light-emitting diodes: Functional Pt(II) complexes with both 2-pyridylimidazol-2-ylidene and bipyrazolate chelates / C.-W. Hsu, K.T. Ly, W.-K. Lee [et al.] – DOI 10.1021/acsami.6b12707 // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2016. – V. 8, № 49. – P. 33888-33898.

538. Kalyanasundaram, K. Photophysics, photochemistry and solar energy conversion with tris(bipyridyl)ruthenium(II) and its analogues / K. Kalyanasundaram – DOI 10.1016/0010-8545(82)85003-0 // Coordination Chemistry Reviews. – 1982. – V. 46. – P. 159-244.

539. Juris, A. Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence / A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti [et al.] – DOI 10.1016/0010-8545(88)80032-8 // Coordination Chemistry Reviews. – 1988. – V. 84. – P. 85-277.

540. Galimov, D.I. Divalent Eu^{2+} ion – an effective inorganic mediator of energy transfer from the primary chemiluminescence emitter $3\text{Me}_2\text{CHC}(\text{H})=\text{O}^*$ on Tb^{3+} and $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ions / D.I. Galimov, S.M. Yakupova, R.G. Bulgakov – DOI 10.1002/bio.3554 // Luminescence. – 2018. – V. 33, № 8. – P. 1365-1370.

541. Bhattacharya, S. Whispering gallery modes in photoluminescence of ruthenium bipyridine in coated microcavities / S. Bhattacharya, A.V. Veluthandath, P.B. Bisht – DOI 10.1088/2053-1591/aad5b6 // Materials Research Express. – 2018. – V. 5, № 12. – 126201.

542. Sharipov, G.L. Sonochemiluminescence in an aqueous solution of $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ / G.L. Sharipov, A.M. Abdrakhmanov, B.M. Gareev, L.R. Yakshembetova – DOI 10.1016/j.ultsonch.2017.12.013 // Ultrasonics Sonochemistry. – 2018. – V. 42. – P. 526-531.

543. Gareev, B.M. Mechanism of the $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ single-bubble sonochemiluminescence in neutral and alkaline aqueous solutions / B.M. Gareev, L.R.

Yakshembetova, A.M. Abdrakhmanov, G.L. Sharipov – DOI 10.1016/j.jlumin.2018.12.033 // Journal of Luminescence. – 2019. – V. 208. – P. 99-103.

544. 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.

545. Wong, H.-Y. Triboluminescence of centrosymmetric lanthanide β -diketonate complexes with aggregation-induced emission / H.-Y. Wong, W.T.K. Chan, G.-L. Law – DOI 10.3390/molecules24040662 // Molecules. – 2019. – V. 24, № 4. – 662.

546. 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. – P. 61-63.

547. Hanafi, M. Study of laser-induced breakdown spectroscopy of gases / M. Hanafi, M.M. Omar, Y.E.E.D. Gamal – DOI 10.1016/S0969-806X(99)00344-8 // Radiation Physics and Chemistry. – 2000. – V. 57, № 1. – P. 11-20.

548. Sawada, K. Collisional-radiative model for spectroscopic diagnostic of optically thick helium plasma / K. Sawada, Y. Yamada, T. Miyachika [et al.] – DOI 10.1585/pfr.5.001 // Plasma and Fusion Research. – 2010. – V. 5. – P. 001-001.

549. Asghar, H. Determination of transition probabilities for the $3p \rightarrow 3s$ transition array in neon using laser induced breakdown spectroscopy / H. Asghar, R. Ali, M.A. Baig – DOI 10.1063/1.4849436 // Physics of Plasmas. – 2013. – V. 20, № 12. – 123302.

550. Зайдель, А.Н. Таблицы спектральных линий. / А.Н. Зайдель, В.К. Прокофьев, С.М. Райский – Москва; Ленинград: Гос. изд-во технико-теоретической литературы, 1952. – 560 с.

551. Bogaerts, A. Modeling of glow discharge optical emission spectrometry: Calculation of the argon atomic optical emission spectrum / A. Bogaerts, R. Gijbels, J.

Vlcek – DOI 10.1016/S0584-8547(98)00139-6 // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 1998. – V. 53, № 11. – P. 1517-1526.

552. 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, № 7. – P. 1180-1184.

553. Saloman, E.B. Energy levels and observed spectral lines of krypton, Kr I through Kr XXXVI / E.B. Saloman – DOI 10.1063/1.2227036 // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 2007. – V. 36, № 1. – P. 215-386.

554. Saloman, E.B. Energy levels and observed spectral lines of xenon, Xe I through Xe LIV / E.B. Saloman – DOI 10.1063/1.1649348 // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 2004. – V. 33, № 3. – P. 765-921.

555. Chandra, B. Fracto–mechanoluminescence produced during slow deformation of solids / B. Chandra, S. Mahobia, R. Kuraria, V. Chaudhary // *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*. – 2007. – V. 14. – P. 443–446.

556. Воронов, Г.С. Ионизация атома ксенона электрическим полем излучения рубинового лазера / Г.С. Воронов, Н.Б. Делоне // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 1965. – Т. 1, № 2. – С. 42-45.

557. Sharipov, G.L. Quenching of electronically excited N₂ molecules and Tb³⁺/Eu³⁺ 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, № 5. – P. 824-828.

558. Herzberg, G. *Molecular spectra and molecular structure. Vol. 3: Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules.* / G. Herzberg – New York: Von Nostrand Reinhold Co, 1966. – 745 с.

559. Ермолаев, В.Л. Индуктивно-резонансный механизм безызлучательных переходов в ионах и молекулах в конденсированной фазе / В.Л. Ермолаев, Е.Б. Свешникова, Е.Н. Бодунов – DOI 10.3367/UFNr.0166.199603с.0279 // *Успехи физических наук*. – 1996. – Т. 166, № 3. – С. 279-302.

560. Christophorou, L.G. Gases for electrical insulation and arc interruption: possible present and future alternatives to pure SF₆ / L.G. Christophorou, J.K. Olthoff, D.S. Green – DOI 10.6028/NIST.tn.1425 // National Institute of Standards and Technology (NIST), NIST Technical Note. – 1997. – 1425

561. Malik, N.H. A review of electrical breakdown in mixtures of SF₆ and other gases / N.H. Malik, A.H. Qureshi – DOI 10.1109/TEI.1979.298198 // IEEE Transactions on Electrical Insulation. – 1979. – V. EI-14, № 1. – P. 1-13.

562. Корицкий, Ю.В. Справочник по электротехническим материалам. Том 1. / Ю.В. Корицкий, В.В. Пасынков, Б.М. Тареев – Москва: Энергоатомиздат 1986. – 367 с.

563. Хайнике Г. Трибохимия. / Г. Хайнике; Под ред. М.Г. Пер. с англ. Гольдфельда. – Москва: Мир, 1987. – 582 с.

564. Толстикова, Г.А. Хемилюминесценция при катализированном поверхностью кристаллических веществ распаде пероксидов как причина кристаллолюминесценции / Г.А. Толстикова, Г.Л. Шарипов, А.И. Волошин, В.П. Казаков // Доклады Академии наук СССР. – Т. 274 –, 1984. – С. 658-661.

565. Шарипов, Г.Л. Толстикова Химия и хемилюминесценция 1, 2-диоксетанов / Г.Л. Шарипов, В.П. Казаков, Г.А. Толстикова – Москва: Наука, 1990. – 288 с.

566. Walkup, R.E. Studies of atomic oxygen in O₂+CF₄ rf discharges by two-photon laser-induced fluorescence and optical emission spectroscopy / R.E. Walkup, K.L. Saenger, G.S. Selwyn – DOI 10.1063/1.450339 // The Journal of Chemical Physics. – 1986. – V. 84, № 5. – P. 2668-2674.

567. Антонов, Г.Г. Сопоставление характеристик однофазной дуги с медными и стальными электродами в атмосфере азота и воздуха / Г.Г. Антонов, В.Б. Ковшечников, А.В. Гнедовский // Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81, № 1. – С. 69-75.

568. 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, № 1. – P. 175-177.

569. Годнев, И.Н. Физическая химия. / И.Н. Годнев, К.С. Краснов, Н.К. Воробьев [et al.] – Москва: Высшая школа, 1982. – 687 с.

570. Вагин, Н.П. Тлеющий разряд в синглетном кислороде / Н.П. Вагин, А.А. Ионин, Ю.М. Климачев [et al.] // Физика плазмы. – 2003. – Т. 29, № 3. – С. 236-245.

571. Kutasi, K. O₂ dissociation in Ar–O₂ surface-wave microwave discharges / K. Kutasi, P.A. Sá, V. Guerra – DOI 10.1088/0022-3727/45/19/195205 // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2012. – V. 45, № 19. – 195205.

572. Шуаибов, А.К. Ультрафиолетовые источники излучения на парах воды (H₂O, D₂O) / А.К. Шуаибов, А.А. Генерал, Ю.О. Шпеник [et al.] // Журнал технической физики. – 2009. – Т. 79, № 8 – С. 153-155.

573. Шуаибов, А.К. Эмиссионные характеристики газоразрядного ультрафиолетового излучателя низкого давления на парах воды / А.К. Шуаибов, А.А. Генерал, В.А. Кельман, И.В. Шевера // Письма в Журнал технической физики. – 2008. – Т. 34, № 14. – С. 6-11.

574. Zheng, X. Shock initiation of nano-Al + teflon: Time-resolved emission studies / X. Zheng, A.D. Curtis, W.L. Shaw, D.D. Dlott – DOI 10.1021/jp312637g // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – V. 117, № 9. – P. 4866-4875.

575. 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.

576. 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.

577. Piper, L.G. Quenching rate coefficients for $N_2(a' \ ^1\Sigma^-u)$ / L.G. Piper – DOI 10.1063/1.453223 // The Journal of Chemical Physics. – 1987. – V. 87, № 3. – P. 1625-1629.

578. Horvath, G. Corona discharge experiments in admixtures of N_2 and CH_4 : a laboratory simulation of Titan's atmosphere / G. Horvath, J.D. Skalny, N.J. Mason [et al.] – DOI 10.1088/0963-0252/18/3/034016 // Plasma Sources Science and Technology. – 2009. – V. 18, № 3. – P. 034016.

579. Kraus, M. Investigation of mechanistic aspects of the catalytic CO_2 reforming of methane in a dielectric-barrier discharge using optical emission spectroscopy and kinetic modeling / M. Kraus, W. Egli, K. Haffner [et al.] – DOI 10.1039/B108040G // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2002. – V. 4, № 4. – P. 668-675.

580. Danko, M. Electron impact excitation of methane: determination of appearance energies for dissociation products / M. Danko, J. Orszagh, M. Ďurian [et al.] – DOI 10.1088/0953-4075/46/4/045203 // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. – 2013. – V. 46, № 4. – P. 045203.

581. Janev, R.K. Collision processes of CH_y and CH_y^+ hydrocarbons with plasma electrons and protons / R.K. Janev, D. Reiter – DOI 10.1063/1.1500735 // Physics of Plasmas. – 2002. – V. 9, № 9. – P. 4071-4081.

582. Saito, Y. Optical emission studies on chemical species in an arc flame of fullerene/metallofullerene generator / Y. Saito, M. Inagaki – DOI 10.1143/jjap.32.1954 // Japanese Journal of Applied Physics. – 1993. – V. 32, № Part 2, No. 7A. – P. L954-L957.

583. Афанасьев, Д. Образование фуллеренов в дуговом разряде / Д. Афанасьев, И. Блинов, А. Богданов [et al.] // Журнал технической физики. – 1994. – Т. 64, № 10. – С. 76-90.

584. Krätschmer, W. Solid C_{60} : A new form of carbon / W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman – DOI 10.1038/347354a0 // Nature. – 1990. – V. 347, № 6291. – P. 354-358.

585. Kruse, T. Kinetics of C_2 reactions during high-temperature pyrolysis of acetylene / T. Kruse, P. Roth – DOI 10.1021/jp963373o // The Journal of Physical Chemistry A. – 1997. – V. 101, № 11. – P. 2138-2146.

586. Ogawa, T. Production of $C_2(d^3\Pi_g)$ by controlled electron impact on acetylene, ethylene, and ethane / T. Ogawa, Y. Ueda, M. Higo – DOI 10.1246/bcsj.56.3033 // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1983. – V. 56, № 10. – P. 3033-3036.

587. Tang, J. In-depth study on propane–air combustion enhancement with dielectric barrier discharge / J. Tang, W. Zhao, Y. Duan – DOI 10.1109/TPS.2010.2084597 // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2010. – V. 38, № 12. – P. 3272-3281.

588. Kong, F. Non-coulomb explosions of molecules in intense laser fields // Progress in Ultrafast Intense Laser Science III / K. Yamanouchi [et al.] –Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008. – P. 113-127.

589. Fantz, U. Chemical erosion of carbon at low temperatures and low ion energies / U. Fantz, H. Paulin – DOI 10.1238/physica.topical.091a00025 // Physica Scripta. – 2001. – V. T91, № 1. – P. 25-28.

590. Fantz, U. Emission spectroscopy of molecular low pressure plasmas / U. Fantz – DOI 10.1002/ctpp.200410072 // Contributions to Plasma Physics. – 2004. – V. 44, № 5-6. – P. 508-515.

591. Liu, S.Y. Nonoxidative conversion of methane in a dielectric barrier discharge reactor: Prediction of reaction performance based on neural network model / S.Y. Liu, D.H. Mei, Z. Shen, X. Tu – DOI 10.1021/jp502557s // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – V. 118, № 20. – P. 10686-10693.

592. Sushanin, I.V. Effective cross sections for excitation of some C_2H_2 decay products by electron collision / I.V. Sushanin, S.M. Kishko // Soviet Astronomy. – 1974. – V. 18, № 2. – P. 265.

593. Janev, R.K. Collision processes of $C_{2,3}H_y$ and $C_{2,3}H_y^+$ hydrocarbons with electrons and protons / R.K. Janev, D. Reiter – DOI 10.1063/1.1630794 // Physics of Plasmas. – 2004. – V. 11, № 2. – P. 780-829.

594. Liu, K. Dissociation of molecules in intense laser beam / K. Liu, D. Song, F. Kong – DOI 10.1134/S1054660X09150225 // Laser Physics. – 2009. – V. 19, № 8. – P. 1640-1650.
595. Zink, J.I. Squeezing light out of crystals - triboluminescence / J.I. Zink – DOI 10.1007/Bf00365374 // Naturwissenschaften. – 1981. – V. 68, № 10. – P. 507-512.
596. Cooper, J. Plasma spectroscopy / J. Cooper – DOI 10.1088/0034-4885/29/1/302 // Reports on Progress in Physics. – 1966. – V. 29, № 1. – P. 35-130.
597. Kovács, I. Rotational structure in the spectra of diatomic molecules. / I. Kovács – Budapest.: Akadémiai Kiadó, 1969. – 320 c.
598. Ochkin, V.N. Spectroscopy of low temperature plasma. / V.N. Ochkin – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2009. – 609 c.
599. Zhu, W. Effects of noble gases on diamond deposition from methane-hydrogen microwave plasmas / W. Zhu, A. Inspektor, A.R. Badzian [et al.] – DOI 10.1063/1.346679 // Journal of Applied Physics. – 1990. – V. 68, № 4. – P. 1489-1496.
600. Zhou, D. Control of diamond film microstructure by Ar additions to CH₄/H₂ microwave plasmas / D. Zhou, D.M. Gruen, L.C. Qin [et al.] – DOI 10.1063/1.368331 // Journal of Applied Physics. – 1998. – V. 84, № 4. – P. 1981-1989.
601. Rauf, S. Argon metastable densities in radio frequency Ar, Ar/O₂ and Ar/CF₄ electrical discharges / S. Rauf, M.J. Kushner – DOI 10.1063/1.366111 // Journal of Applied Physics. – 1997. – V. 82, № 6. – P. 2805-2813.
602. Collins, A.L. Putterman, Simultaneous measurement of triboelectrification and triboluminescence of crystalline materials / A.L. Collins, C.G. Camara, E.V. Cleve, S.J. Putterman – DOI 10.1063/1.5006811 // Review of Scientific Instruments. – 2018. – V. 89, № 1. – 013901.
603. Liu, Y.H. Properties and deposition processes of a-C:H films from CH₄/Ar dielectric barrier discharge plasmas / Y.H. Liu, J. Li, D.P. Liu [et al.] – DOI 10.1016/j.surfcoat.2005.08.123 // Surface and Coatings Technology. – 2006. – V. 200, № 20. – P. 5819-5822.

604. Nakamura, Y. Electron swarm parameters in pure C_2H_2 and in C_2H_2 -Ar mixtures and electron collision cross sections for the C_2H_2 molecule / Y. Nakamura – DOI 10.1088/0022-3727/43/36/365201 // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2010. – V. 43, № 36. – 365201.

605. Penning, F.M. The starting potential of the glow discharge in neon-argon mixtures between large parallel plates: I. Results / F.M. Penning, C.C.J. Addink – DOI 10.1016/S0031-8914(34)80297-2 // Physica. – 1934. – V. 1, № 7. – P. 1007-1027.

606. Heylen, A.E.D. The electric strength of hydrocarbon gases / A.E.D. Heylen, T.J. Lewis – DOI 10.1088/0508-3443/7/11/306 // British Journal of Applied Physics. – 1956. – V. 7, № 11. – P. 411-415.

607. Penning, F.M. Über ionisation durch metastabile atome / F.M. Penning – DOI 10.1007/BF01505431 // Naturwissenschaften. – 1927. – V. 15, № 40. – P. 818-818.

608. Şahin, Ö. Penning transfer in argon-based gas mixtures / Ö. Şahin, İ. Tapan, E.N. Özmutlu, R. Veenhof – DOI 10.1088/1748-0221/5/05/P05002 // Journal of Instrumentation. – 2010. – V. 5, № 05. – P05002.

609. Frentiu, T. Quenching of the OH and nitrogen molecular emission by methane addition in an Ar capacitively coupled plasma to remove spectral interference in lead determination by atomic fluorescence spectrometry / T. Frentiu, M. Ponta, A.I. Mihaltan [et al.] – DOI 10.1016/j.sab.2010.06.002 // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2010. – V. 65, № 7. – P. 565-570.

610. Kundu, S.K. Experimental investigation of alumina and quartz as dielectrics for a cylindrical double dielectric barrier discharge reactor in argon diluted methane plasma / S.K. Kundu, E.M. Kennedy, V.V. Gaikwad [et al.] – DOI 10.1016/j.cej.2011.11.039 // Chemical Engineering Journal. – 2012. – V. 180. – P. 178-189.

611. Ashokkumar, M. The characterization of acoustic cavitation bubbles – An overview / M. Ashokkumar – DOI 10.1016/j.ultsonch.2010.11.016 // Ultrasonics Sonochemistry. – 2011. – V. 18, № 4. – P. 864-872.

612. Rooze, J. Dissolved gas and ultrasonic cavitation – A review / J. Rooze, E.V. Rebrov, J.C. Schouten, J.T.F. Keurentjes – DOI 10.1016/j.ultsonch.2012.04.013 // Ultrasonics Sonochemistry. – 2013. – V. 20, № 1. – P. 1-11.

613. Tukhbatullin, A.A. Luminescence of aromatic compounds during ultrasonic treatment of $Tb_2(SO_4)_3$ suspension in commercial gasoline / A.A. Tukhbatullin, G.L. Sharipov – DOI 10.1177/00037028221098442 // Applied Spectroscopy. – 2022. – V. 76, № 10. – P. 1216-1221.

614. Бурангулова, Н.Ф. Сонотриболлюминесценция суспензий сульфата тербия в n-алканах, насыщенных многоатомными газами / Н.Ф. Бурангулова, А.А. Тухбатуллин, Г.Л. Шарипов – DOI 10.20861/2312-8089-2018-54-002 // Вестник науки и образования. – 2018. – № 18-2 (54). – С. 9-12.

615. Tukhbatullin, A.A. Sonotriboluminescence of aqueous suspensions of ZnS and $Tb(acac)_3 \cdot H_2O$ crystals / A.A. Tukhbatullin, G.L. Sharipov – DOI 10.1016/j.jlumin.2022.119389 // Journal of Luminescence. – 2022. – V. 252. – 119389.

616. 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.

617. 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.

618. Мейсон, Т. Химия и ультразвук. / Т. Мейсон, Д. Линдли, Р. Дэвидсон; Под ред. Л.И. пер. с англ. Кирковского. – Москва: Мир, 1993. – 190 с.

619. Везилов, Р.Р. Влияние ультразвука на химический и фракционный состав нефтяных остатков / Р.Р. Везилов, И.Р. Теляшев, А.Р. Давлетшин [et al.] // Труды АО «Ново-Уфимский НПЗ». – М.: ЦНИИТЭнефтехим. – 1996. № 2. – P. 121-124.

620. Шарипов, Г.Л. Сонотриболлюминесценция суспензий кристаллов соединений трехвалентного тербия / Г.Л. Шарипов, А.М. Абдрахманов, А.А.

Тухбатуллин // Письма в Журнал технической физики. – 2009. – Т. 35, № 10. – С. 25-33.

621. Růžička, K. Simultaneous treatment of vapor pressures and related thermal data between the triple and normal boiling temperatures for n-alkanes C₅–C₂₀ / K. Růžička, V. Majer – DOI 10.1063/1.555942 // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1994. – V. 23, № 1. – P. 1-39.

622. Yaws C.L. The Yaws handbook of vapor pressure: Antoine coefficients. / C.L. Yaws – 2nd изд. – Kidlington, Oxford: Gulf Professional Publishing, 2015. – 336 с.

623. Koban, W. Absorption and fluorescence of toluene vapor at elevated temperatures / W. Koban, J.D. Koch, R.K. Hanson, C. Schulz – DOI 10.1039/B400997E // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2004. – V. 6, № 11. – P. 2940-2945.

624. Шарипов Г.Л., Сонохемилюминесценция ароматических углеводородов / Г.Л. Шарипов, А.М. Абдрахманов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2010. № 9. – С. 1634-1634.

625. Pflieger R., Diagnosing the plasma formed during acoustic cavitation in [BEPip][NTf₂] ionic liquid / R. Pflieger, M. Lejeune, C. Noel [et al.] – DOI 10.1039/C8CP06967K // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2019. – V. 21, № 3. – P. 1183-1189.

626. Gielen, B. Influence of dissolved gases on sonochemistry and sonoluminescence in a flow reactor / B. Gielen, S. Marchal, J. Jordens [et al.] – DOI 10.1016/j.ultsonch.2016.02.001 // Ultrasonics Sonochemistry. – 2016. – V. 31. – P. 463-472.

627. Byrne, J.E. The solubility of gases in liquids 8. Solubility of He, Ne, Ar, Kr, CO₂, CH₄, CF₄, and SF₆ in o-, m-, and p-xylene at 283 to 313 K / J.E. Byrne, R. Battino, E. Wilhelm – DOI 10.1016/0021-9614(75)90184-6 // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 1975. – V. 7, № 6. – P. 515-522.

628. Battino, R. The solubility of nitrogen and air in liquids / R. Battino, T.R. Rettich, T. Tominaga – DOI 10.1063/1.555713 // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1984. – V. 13, № 2. – P. 563-600.

629. Варенцов, Е.А. Механоэмиссия и механохимия молекулярных органических кристаллов / Е.А. Варенцов, Ю.А. Хрусталеv // Успехи химии. – 1995. – Т. 64, № 8. – С. 834-849.

630. Camara, C.G. Correlation between nanosecond X-ray flashes and stick–slip friction in peeling tape / C.G. Camara, J.V. Escobar, J.R. Hird, S.J. Putterman – DOI 10.1038/nature07378 // Nature. – 2008. – V. 455, № 7216. – P. 1089-1092.

631. Lazić, P. Surface-roughness–induced electric-field enhancement and triboluminescence / P. Lazić, B.N.J. Persson – DOI 10.1209/0295-5075/91/46003 // Europhysics Letters. – 2010. – V. 91, № 4. – 46003.

632. Hird, J.R. A triboelectric X-ray source / J.R. Hird, C.G. Camara, S.J. Putterman – DOI 10.1063/1.3570688 // Applied Physics Letters. – 2011. – V. 98, № 13. – 133501.

633. Collins, A.L. Charge localization on a polymer surface measured by triboelectrically induced X-ray emission / A.L. Collins, C.G. Camara, B.B. Naranjo [et al.] – DOI 10.1103/PhysRevB.88.064202 // Physical Review B. – 2013. – V. 88, № 6. – 064202.

634. Nakayama, K. The energy of electrons emitted from wearing solid surfaces / K. Nakayama, T. Fujimoto – DOI 10.1023/B:TRIL.0000017421.37209.15 // Tribology Letters. – 2004. – V. 17, № 1. – P. 75-81.

635. Вяземский, В.О. Сцинтилляционный метод в радиометрии. / В.О. Вяземский, И.И. Ломоносов, А.Н. Писаревский [et al.] Под ред. Б.В. Рыбакова. – Москва: Госатомиздат, 1961. – 430 с.

636. Horrocks, D.L. Applications of liquid scintillation counting. / D.L. Horrocks – New York: Academic Press, Inc, 1974. – 346 с.

637. Didenko, Y.T. The effect of bulk solution temperature on the intensity and spectra of water sonoluminescence / Y.T. Didenko, D.N. Nastich, S.P. Pugach [et al.] – DOI 10.1016/0041-624X(94)90083-3 // Ultrasonics. – 1994. – V. 32, № 1. – P. 71-76.

638. Yasui, K. Effect of liquid temperature on sonoluminescence / K. Yasui – DOI 10.1103/PhysRevE.64.016310 // Physical Review E. – 2001. – V. 64, № 1. – 016310.

639. Шарипов, Г.Л. Влияние температуры жидкости на многопузырьковую сонолюминесценцию ионов Tb^{3+} в водном растворе / Г.Л. Шарипов, Л.Р. Якшембетова, А.М. Абдрахманов // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86, № 7. – С. 1294-1294.

640. Brooks, F.D. Development of organic scintillators / F.D. Brooks – DOI 10.1016/0029-554X(79)90729-8 // Nuclear Instruments and Methods. – 1979. – V. 162, № 1. – P. 477-505.

641. Galunov, N. Primary quenching in a track of ionizing particle for organic scintillation crystalline materials / N. Galunov, O. Tarasenko – DOI 10.1016/j.radmeas.2010.01.044 // Radiation Measurements. – 2010. – V. 45, № 3. – P. 380-382.

642. Галунов, Н.З. Энергетический выход радиоломинесценции органических твердотельных сцинтилляторов, возбуждаемых различными ионизирующими излучениями / Н.З. Галунов, О.А. Тарасенко, В.А. Тарасов // Журнал прикладной спектроскопии. – 2013. – Т. 80, № 4. – С. 565-570.

643. Warsaw, C.K. Triboemission as a basic part of the boundary friction regime: A review / C.K. Warsaw, M.J. Furey, A.L. Ritter, G.J. Molina – DOI 10.1002/lr.3010140209 // Lubrication Science. – 2002. – V. 14, № 2. – P. 223-254.

644. Dante, R.C. A review and a fundamental theory of silicon nitride tribochemistry / R.C. Dante, C.K. Kajdas – DOI 10.1016/j.wear.2012.03.001 // Wear. – 2012. – V. 288. – P. 27-38.

645. Kajdas, C. A new concept of the mechanism of tribocatalytic reactions induced by mechanical forces / C. Kajdas, A. Kulczycki, D. Ozimina – DOI 10.1016/j.triboint.2016.08.022 // Tribology International. – 2017. – V. 107. – P. 144-151.

646. Tan, S.X. State of the art review on development of ultrasound-assisted catalytic transesterification process for biodiesel production / S.X. Tan, S. Lim, H.C.

Ong, Y.L. Pang – DOI 10.1016/j.fuel.2018.08.021 // Fuel. – 2019. – V. 235. – P. 886-907.

647. Prajapati, R. Slurry phase hydrocracking of heavy oil and residue to produce lighter fuels: An experimental review / R. Prajapati, K. Kohli, S.K. Maity – DOI 10.1016/j.fuel.2020.119686 // Fuel. – 2021. – V. 288. – 119686.

648. Fan, J. Ultrasound-assisted oxidative desulfurization of Arabian extra light oil (AXL) with molecular characterization of the sulfur compounds / J. Fan, A. Chen, S. Saxena [et al.] – DOI 10.1016/j.fuel.2021.121612 // Fuel. – 2021. – V. 305. – 121612.

649. Патент РФ №2186825, МПК C10G 15/00 (2000.01). Способ повышения октанового числа прямогонных бензинов: заявл. 10.05.2000; опубл. 10.08.2002 / В.Н. Кириленко, С.О. Брулев, А.С. Бесов, К.Ю. Колтунов; заявитель ООО "Интербизнеспроект" – 9 с.

650. Díaz, C.C. In situ generation of $Mn_{1-x}Ce_x$ system on cordierite monolithic supports for combustion of n-hexane. Effects on activity and stability / C.C. Díaz, M. Pilar Yeste, H. Vidal [et al.] – DOI 10.1016/j.fuel.2019.116564 // Fuel. – 2020. – V. 262. – P. 116564.

651. Marr, L.C. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions / L.C. Marr, T.W. Kirchstetter, R.A. Harley [et al.] – DOI 10.1021/es981227l // Environmental Science & Technology. – 1999. – V. 33, № 18. – P. 3091-3099.

652. Flumignan, D.L. Screening Brazilian commercial gasoline quality by hydrogen nuclear magnetic resonance spectroscopic fingerprintings and pattern-recognition multivariate chemometric analysis / D.L. Flumignan, N. Boralle, J.E. De Oliveira – DOI 10.1016/j.talanta.2010.04.002 // Talanta. – 2010. – V. 82, № 1. – P. 99-105.

653. An, Y.-z. An experimental study of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot emissions from a GDI engine fueled with commercial gasoline / Y.-z. An, S.-p. Teng, Y.-q. Pei [et al.] – DOI 10.1016/j.fuel.2015.10.007 // Fuel. – 2016. – V. 164. – P. 160-171.

654. Martín-Alberca, C. Study of spectral modifications in acidified ignitable liquids by attenuated total reflection fourier transform infrared spectroscopy / C. Martín-Alberca, F.E.O. Ojeda, C. García-Ruiz – DOI 10.1177/0003702815626681 // *Applied Spectroscopy*. – 2016. – V. 70, № 3. – P. 520-530.

655. Smith, G.C. The red-shift cascade: Investigations into the concentration-dependent wavelength shifts in three-dimensional fluorescence spectra of petroleum samples / G.C. Smith, J.F. Sinski – DOI 10.1366/0003702991945849 // *Applied Spectroscopy*. – 1999. – V. 53, № 11. – P. 1459-1469.

656. Горячева, И.Ю. Фосфориметрическое определение полициклических ароматических углеводородов в бензине / И.Ю. Горячева, Г.В. Мельников, С.Р. Штыков, А.С. Пономарев // *Журнал аналитической химии*. – 2000. – Т. 55, № 8. – С. 883-887.

657. Горячева, И.Ю. Фосфориметрическое определение пирена в бензине и образцах почвы, загрязненных бензином / И.Ю. Горячева, Е.В. Федоренко, К.Е. Панкин // *Журнал аналитической химии*. – 2006. – Т. 61, № 8. – С. 876-879.

658. Yeo, T.L. Characteristics of gasoline fluorescence using 404-nm semiconductor laser diode excitation / T.L. Yeo, K.B. Ozanyan, F. Hindle [et al.] – DOI 10.1366/000370202760171509 // *Applied Spectroscopy*. – 2002. – V. 56, № 7. – P. 846-851.

659. Kajdas, C. Tribochemistry, tribocatalysis, and the negative-ion-radical action mechanism / C. Kajdas, K. Hiratsuka – DOI 10.1243/13506501jet514 // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*. – 2009. – V. 223, № 6. – P. 827-848.

660. Wang, K. Studies on triboluminescence emission characteristics of various kinds of bulk ZnS crystals / K. Wang, X. Xub, L. Ma [et al.] – DOI 10.1016/j.jlumin.2017.02.006 // *Journal of Luminescence*. – 2017. – V. 186. – P. 307-311.

661. Xu, X. Design principles and material engineering of ZnS for optoelectronic devices and catalysis / X. Xu, S. Li, J. Chen [et al.] – DOI 10.1002/adfm.201802029 // *Advanced Functional Materials*. – 2018. – V. 28, № 36. – 1802029.

662. Jha, P. Fracto-mechanoluminescence in Mn/Cu doped ZnS induced by steel ball and cylindrical piston / P. Jha, A. Khare, P. Singh [et al.] – DOI 10.1016/j.jlumin.2018.12.025 // Journal of Luminescence. – 2019. – V. 208. – P. 39-45.

663. Xu, S.J. Luminescence characteristics of impurities-activated ZnS nanocrystals prepared in microemulsion with hydrothermal treatment / S.J. Xu, S.J. Chua, B. Liu [et al.] – DOI 10.1063/1.121906 // Applied Physics Letters. – 1998. – V. 73, № 4. – P. 478-480.

664. Murugadoss, G. Synthesis and photoluminescence properties of zinc sulfide nanoparticles doped with copper using effective surfactants / G. Murugadoss – DOI 10.1016/j.partic.2012.11.003 // Particuology. – 2013. – V. 11, № 5. – P. 566-573.

665. Chu, X.-Y. Influence factors and mechanism of emission of ZnS:Cu nanocrystals / X.-Y. Chu, X.-N. Wang, J.-H. Li [et al.] – DOI 10.1088/1674-1056/24/6/067805 // Chinese Physics B. – 2015. – V. 24, № 6. – 067805.

666. Morosini, V. Sonochemical water splitting in the presence of powdered metal oxides / V. Morosini, T. Chave, M. Viot [et al.] – DOI 10.1016/j.ultsonch.2015.11.006 // Ultrasonics Sonochemistry. – 2016. – V. 29. – P. 512-516.

667. Penzkofer, A. Phosphorescence quantum yield determination with time-gated fluorimeter and Tb(III)-acetylacetonate as luminescence reference / A. Penzkofer – DOI 10.1016/j.chemphys.2013.01.017 // Chemical Physics. – 2013. – V. 415. – P. 173-178.

668. Bourhill, G. The solid-state photoluminescent quantum yield of triboluminescent materials / G. Bourhill, L.O. Pålsson, I.D.W. Samuel [et al.] – DOI 10.1016/S0009-2614(01)00120-8 // Chemical Physics Letters. – 2001. – V. 336, № 3. – P. 234-241.

669. Sharipov, G.L. Confirmation of hydrated electrons formation during the moving single-bubble sonolysis: Activation of Tb³⁺ ion sonoluminescence by eqq-acceptors in an aqueous solution / G.L. Sharipov, B.M. Gareev, A.M. Abdrakhmanov – DOI 10.1016/j.jphotochem.2020.112800 // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2020. – V. 402. – 112800.

670. Biryukov, D.A. Non-equilibrium conditions in a luminescent medium during hydrodynamic luminescence of water / D.A. Biryukov, D.N. Gerasimov, H.T. Thu Hoang, E.I. Yurin – DOI 10.1016/j.jlumin.2021.118164 // Journal of Luminescence. – 2021. – V. 237. – 118164.

671. Курочкин, А.К. Исследование механизма сонолюминесценции. III. Оценка энергетического выхода сонолюминесценции в водном растворе глицерина / А.К. Курочкин, Е.А. Смородов, Р.Б. Валитов, М.А. Маргулис // Журнал физической химии. – 1986. – Т. 60, № 5. – С. 1239-1242.

672. Шарипов, Г.Л. Оценка энергетических параметров многопузырьковой сонолюминесценции иона Tb^{3+} при сонолизе водных растворов / Г.Л. Шарипов, А.М. Абдрахманов, Б.М. Гареев, Л.Р. Якшембетова – DOI 10.24412/3162-2364-2021-83-2-34-37 // Sciences of Europe. – № 83-2. – P. 34-37.

673. Михальченко, А.Г. Свойства радиолуминесцентных источников для фотометрии / А.Г. Михальченко – DOI 10.1364/JOT.78.000452 // Оптический журнал. – 2011. – Т. 78, № 7. – С. 44-47.

674. Debnath, G.H. Optimizing the key variables to generate host sensitized lanthanide doped semiconductor nanoparticle luminophores / G.H. Debnath, P. Mukherjee, D.H. Waldeck – DOI 10.1021/acs.jpcc.0c07548 // The Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – V. 124, № 49. – P. 26495-26517.

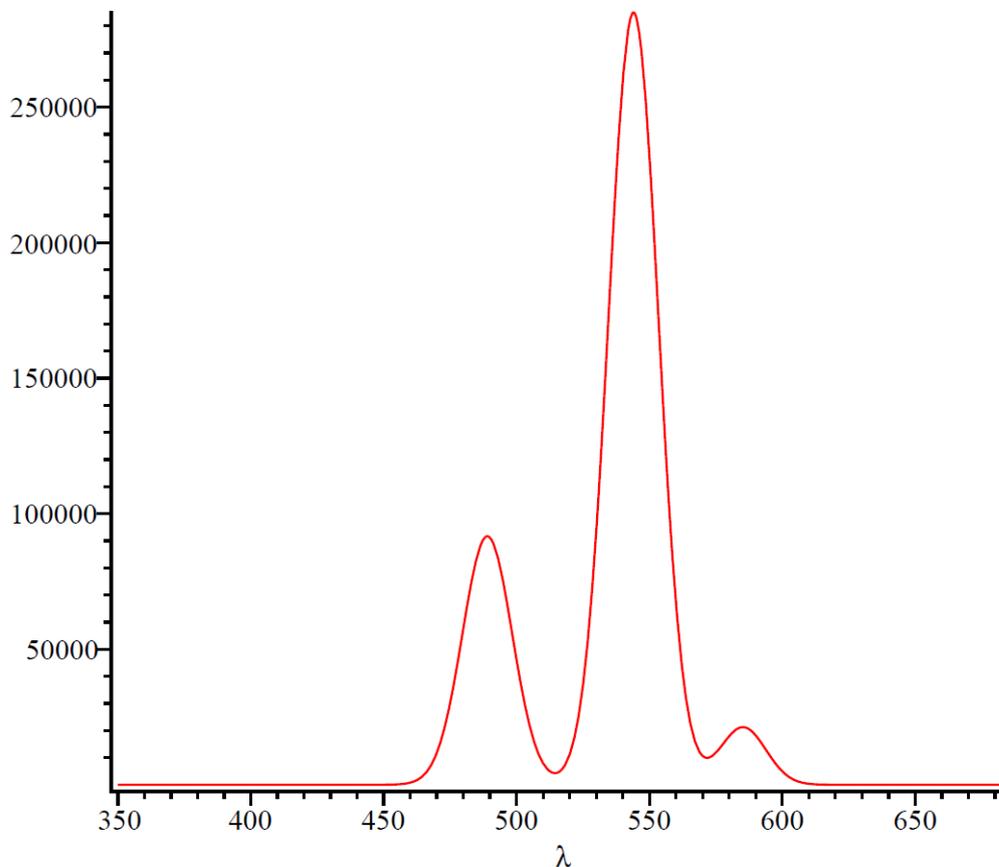
Приложение 1

1. Формула для расчета и график функции интенсивности люминесценции на примере кристаллов ацетилацетоната тербия(III) для $\Delta\lambda = 10$ нм.

$$\begin{aligned}
 & 58 + 91654.41 \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda - 489)^2}{2 \cdot \left(\frac{1}{2} \left(\frac{26}{\ln(4)}\right)\right)^2}\right) + 284914.21 \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda - 544)^2}{2 \cdot \left(\frac{1}{2} \left(\frac{26}{\ln(4)}\right)\right)^2}\right) + 21232.84 \\
 & \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda - 585.2)^2}{2 \cdot \left(\frac{1}{2} \left(\frac{24}{\ln(4)}\right)\right)^2}\right); \\
 & 58 + 91654.41 e^{-\frac{2}{169} (\lambda - 489)^2 \ln(2)^2} + 2.8491421 \cdot 10^5 e^{-\frac{2}{169} (\lambda - 544)^2 \ln(2)^2} \\
 & + 21232.84 e^{-\frac{1}{72} (\lambda - 585.2)^2 \ln(2)^2}
 \end{aligned} \tag{1}$$

Смоделированный спектр ФЛ

$$\begin{aligned}
 & \text{plot}\left(58 + 91654.41 e^{-\frac{2}{169} (\lambda - 489)^2 \ln(2)^2} + 2.8491421 \cdot 10^5 e^{-\frac{2}{169} (\lambda - 544)^2 \ln(2)^2}\right. \\
 & \left.+ 21232.84 e^{-\frac{1}{72} (\lambda - 585.2)^2 \ln(2)^2}, \lambda = 350 .. 685\right);
 \end{aligned}$$



Вычисление площади под спектром ФЛ

$$\int_{350}^{685} 58 + 91654.41 e^{-\frac{2}{169} (\lambda - 489)^2 \ln(2)^2} + 2.8491421 \cdot 10^5 e^{-\frac{2}{169} (\lambda - 544)^2 \ln(2)^2} + 21232.84 e^{-\frac{1}{72} (\lambda - 585.2)^2 \ln(2)^2} d\lambda;$$

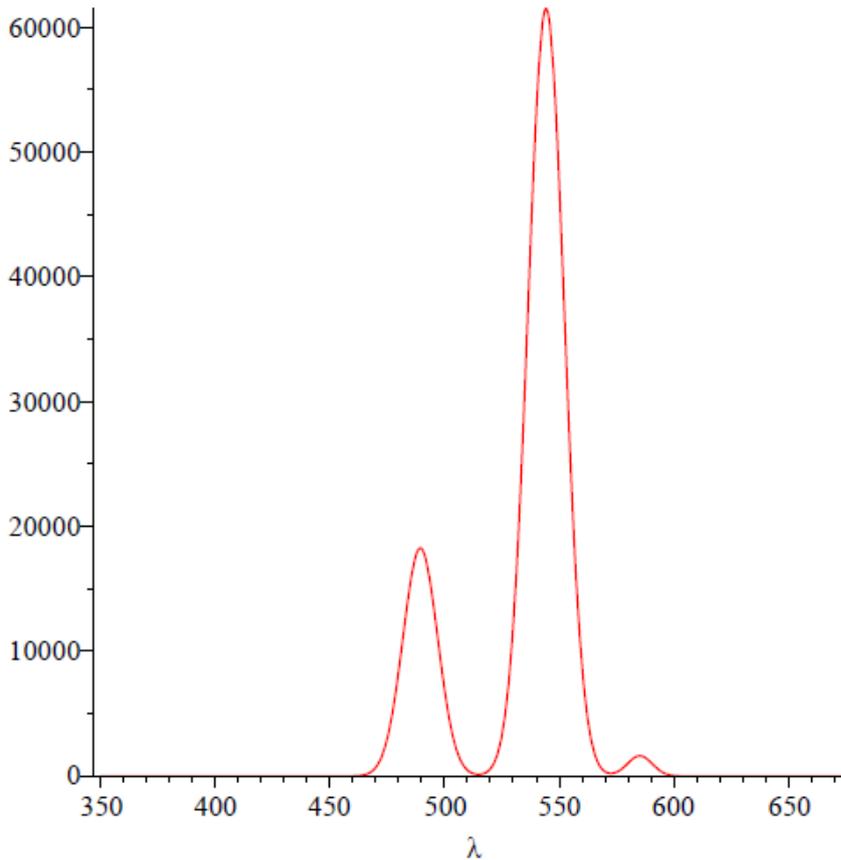
$$9.331739536 \cdot 10^6 \quad (2)$$

2. Расчет для триболоминесценции

$$5 + 18069.9 \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda - 489.5)^2}{2 \cdot \left(\frac{1}{2} \left(\frac{21}{\ln(4)}\right)\right)^2}\right) + 61087 \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda - 544.3)^2}{2 \cdot \left(\frac{1}{2} \left(\frac{22}{\ln(4)}\right)\right)^2}\right) + 1630.15 \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda - 585.15)^2}{2 \cdot \left(\frac{1}{2} \left(\frac{15}{\ln(4)}\right)\right)^2}\right);$$

$$5 + 18069.9 e^{-\frac{8}{441} (\lambda - 489.5)^2 \ln(2)^2} + 61087 e^{-\frac{2}{121} (\lambda - 544.3)^2 \ln(2)^2} + 1630.15 e^{-\frac{8}{225} (\lambda - 585.15)^2 \ln(2)^2}$$

$$\text{plot}\left(5 + 18269.9 e^{-\frac{8}{441} (\lambda - 489.5)^2 \ln(2)^2} + 61487 e^{-\frac{2}{121} (\lambda - 544.3)^2 \ln(2)^2} + 1630.15 e^{-\frac{8}{225} (\lambda - 585.15)^2 \ln(2)^2}, \lambda = 350 .. 675\right); \quad (1)$$



$$\int_{350}^{675} 5 + 18069.9 e^{-\frac{8}{441} (\lambda - 489.5)^2 \ln(2)^2} + 61087 e^{-\frac{2}{121} (\lambda - 544.3)^2 \ln(2)^2} + 1630.15 e^{-\frac{8}{225} (\lambda - 585.15)^2 \ln(2)^2} d\lambda$$

$1.581798238 \cdot 10^6$

(2)

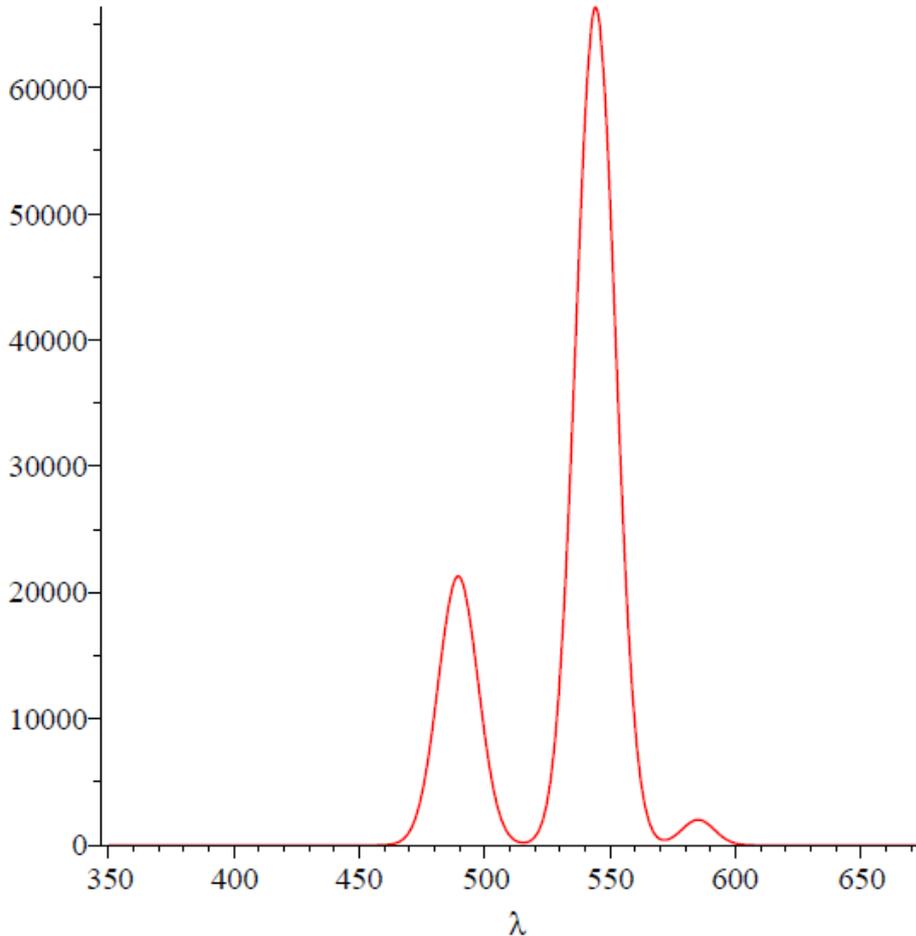
3. Для сонотрибололюминесценции

$$2 + 21300.9 \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda - 489.5)^2}{2 \cdot \left(\frac{1}{2} \left(\frac{22}{\ln(4)}\right)\right)^2}\right) + 66353 \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda - 544.3)^2}{2 \cdot \left(\frac{1}{2} \left(\frac{22}{\ln(4)}\right)\right)^2}\right) + 2016.5 \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda - 585.15)^2}{2 \cdot \left(\frac{1}{2} \left(\frac{18}{\ln(4)}\right)\right)^2}\right);$$

$$2 + 21300.9 e^{-\frac{2}{121} (\lambda - 489.5)^2 \ln(2)^2} + 66353 e^{-\frac{2}{121} (\lambda - 544.3)^2 \ln(2)^2} + 2016.5 e^{-\frac{2}{81} (\lambda - 585.15)^2 \ln(2)^2}$$

(1)

$$\text{plot}\left(2 + 21300.9 e^{-\frac{2}{121} (\lambda - 489.5)^2 \ln(2)^2} + 66353 e^{-\frac{2}{121} (\lambda - 544.3)^2 \ln(2)^2} + 2016.5 e^{-\frac{2}{81} (\lambda - 585.15)^2 \ln(2)^2}, \lambda = 350 .. 675\right);$$



$$\int_{350}^{675} 2 + 21300.9 e^{-\frac{2}{121} (\lambda - 489.5)^2 \ln(2)^2} + 66353 e^{-\frac{2}{121} (\lambda - 544.3)^2 \ln(2)^2} + 2016.5 e^{-\frac{2}{81} (\lambda - 585.15)^2 \ln(2)^2} d\lambda$$

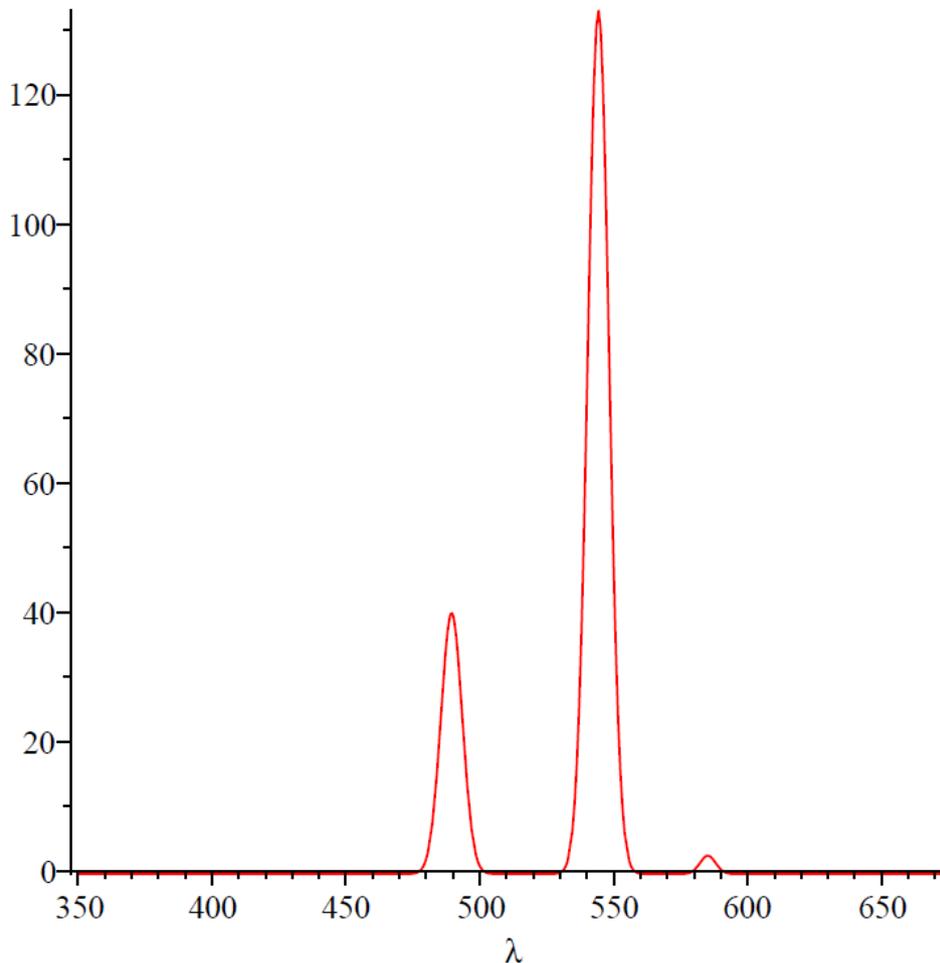
$$1.776870691 \cdot 10^6 \quad (2)$$

4. Для сонолюминесценции водного раствора хлорида тербия при концентрации 0.15 моль/л (за вычетом континуума воды).

$$-0.5 + 40.36 \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda - 489.5)^2}{2 \cdot \left(\frac{1}{2} \left(\frac{11}{\ln(4)}\right)\right)^2}\right) + 133.6 \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda - 544.3)^2}{2 \cdot \left(\frac{1}{2} \left(\frac{11}{\ln(4)}\right)\right)^2}\right) + 2.83 \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda - 585.15)^2}{2 \cdot \left(\frac{1}{2} \left(\frac{8}{\ln(4)}\right)\right)^2}\right);$$

$$-0.5 + 40.36 e^{-\frac{8}{121} (\lambda - 489.5)^2 \ln(2)^2} + 133.6 e^{-\frac{8}{121} (\lambda - 544.3)^2 \ln(2)^2} + 2.83 e^{-\frac{1}{8} (\lambda - 585.15)^2 \ln(2)^2} \quad (1)$$

$$\text{plot}\left(-0.5 + 40.36 e^{-\frac{8}{121} (\lambda - 489.5)^2 \ln(2)^2} + 133.6 e^{-\frac{8}{121} (\lambda - 544.3)^2 \ln(2)^2} + 2.83 e^{-\frac{1}{8} (\lambda - 585.15)^2 \ln(2)^2}, \lambda = 350 \dots 675\right);$$



$$\int_{450}^{580} -0.5 + 40.36 e^{-\frac{8}{121} (\lambda - 489.5)^2 \ln(2)^2} + 133.6 e^{-\frac{8}{121} (\lambda - 544.3)^2 \ln(2)^2} + 2.83 e^{-\frac{1}{8} (\lambda - 585.15)^2 \ln(2)^2} d\lambda$$

1665.762086

(2)

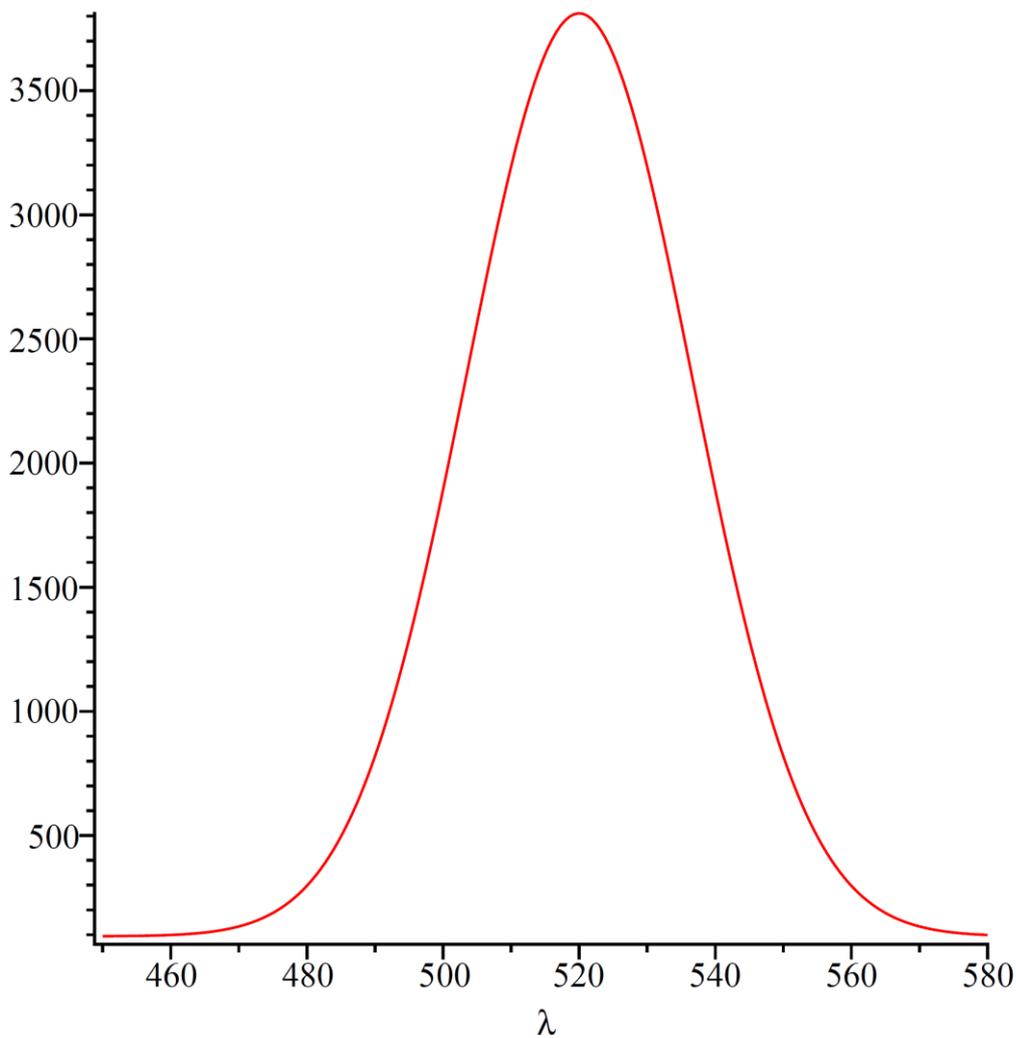
5. Для радиолюминесцентного источника света

$$94 + 3717.5 \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda - 520)^2}{2 \cdot \left(\frac{1}{2} \left(\frac{46}{\ln(4)}\right)\right)^2}\right);$$

$$94 + 3717.5 e^{-\frac{2}{529} (\lambda - 520)^2 \ln(2)^2}$$

(1)

$$\text{plot}\left(94 + 3717.5 e^{-\frac{2}{529} (\lambda - 520)^2 \ln(2)^2}, \lambda = 450 \dots 580\right);$$



$$\int_{450}^{580} 94 + 3717.5 e^{-\frac{2}{529} (\lambda - 520)^2 \ln(2)^2} d\lambda$$

1.667963674 10⁵

(2)

Приложение 2

Расчет числа фотонов излучаемых при ФЛ, СТЛ, ТЛ и мощности излучения.

$$\begin{aligned} \text{Число фотонов; } N(Tb) &= \frac{S(Tb) \cdot N(РИС)}{S(РИС)} \cdot \frac{4 \cdot \Pi}{\Omega}; \\ &\text{Число фотонов} \\ N(Tb) &= \frac{4 S(Tb) N(РИС) \pi}{S(РИС) \Omega} \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \Omega &= \frac{S(\text{цель})}{R^2}; \\ \Omega &= \frac{S(\text{цель})}{R^2} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{ФЛ; } \frac{2 \cdot 10^{-2} \cdot 4.2 \cdot 10^{-3}}{(4.4 \cdot 10^{-2})^2}; \\ 0.04338842975 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} N(Tb) \text{ для ФЛ; } \frac{9.331739536 \cdot 10^6 \cdot 4.85 \cdot 10^8 \cdot 4 \cdot \text{evalf}(\Pi, 20)}{2 \cdot \text{evalf}(\Pi, 20) \cdot 1.667963674 \cdot 10^5 \cdot 0.04338}; \\ N(Tb) \text{ для ФЛ} \\ 1.251002584 \cdot 10^{12} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{Мощность} \\ (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W &= \frac{N(Tb) \cdot \text{evalf}(h, 20) \cdot \text{evalf}(c, 20)}{\text{lambda}}; \\ W &= \frac{N(Tb) h c}{\lambda} \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} W(\text{ФЛ}); \frac{1.251002584 \cdot 10^{12} \cdot 6.62607015 \cdot 10^{-34} \cdot 2.99792458}{525 \cdot 10^{-9}}; \\ W(\text{ФЛ}) \\ 4.733426476 \cdot 10^{-7} \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \text{Механоломинесценция} \\ (8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{МЛ; } \frac{2 \cdot 10^{-2} \cdot 4.2 \cdot 10^{-3}}{(3 \cdot 10^{-2})^2}; \\ 0.09333333333 \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} N(Tb) \text{ для МЛ; } \frac{1.581798238 \cdot 10^6 \cdot 4.85 \cdot 10^8 \cdot 4 \cdot \text{evalf}(\Pi, 20)}{2 \cdot \text{evalf}(\Pi, 20) \cdot 1.667963674 \cdot 10^5 \cdot 0.093}; \\ N(Tb) \text{ для МЛ} \\ 9.891297973 \cdot 10^{10} \end{aligned} \quad (10)$$

$$W(MJ); \frac{9.891297973 \cdot 10^{10} \cdot 6.62607015 \cdot 10^{-34} \cdot 299792458}{525 \cdot 10^{-9}}$$

$$\frac{W(MJ)}{3.742576739 \cdot 10^{-8}} \quad (11)$$

Сонолюминесценция

$$CJ; \frac{2 \cdot 10^{-2} \cdot 4.2 \cdot 10^{-3}}{(4.5 \cdot 10^{-2})^2};$$

$$0.04148148148 \quad (13)$$

$$N(Tb) \text{ для } CJ; \frac{1676.1 \cdot 4.85 \cdot 10^8 \cdot 4 \cdot \text{evalf}(\text{Pi}, 20)}{2 \cdot \text{evalf}(\text{Pi}, 20) \cdot 1.667963674 \cdot 10^5 \cdot 0.041}$$

$$\frac{N(Tb) \text{ для } CJ}{2.377394291 \cdot 10^8} \quad (14)$$

$$W(CJ); \frac{2.377394291 \cdot 10^8 \cdot 6.62607015 \cdot 10^{-34} \cdot 299792458}{525 \cdot 10^{-9}}$$

$$\frac{W(CJ)}{8.995361983 \cdot 10^{-11}} \quad (15)$$

Сонотриболюминесценция

$$CTJ; \frac{2 \cdot 10^{-2} \cdot 4 \cdot 10^{-3}}{(3.5 \cdot 10^{-2})^2};$$

$$0.06530612245 \quad (17)$$

$$N(Tb) \text{ для } CTJ; \frac{1.776870691 \cdot 10^6 \cdot 4.85 \cdot 10^8 \cdot 4 \cdot \text{evalf}(\text{Pi}, 20)}{2 \cdot \text{evalf}(\text{Pi}, 20) \cdot 1.667963674 \cdot 10^5 \cdot 0.065}$$

$$\frac{N(Tb) \text{ для } CTJ}{1.589745533 \cdot 10^{11}} \quad (18)$$

$$W(CTJ); \frac{1.589745533 \cdot 10^{11} \cdot 6.62607015 \cdot 10^{-34} \cdot 299792458}{525 \cdot 10^{-9}}$$

$$\frac{W(CTJ)}{6.015130337 \cdot 10^{-8}} \quad (19)$$