

## ВЛИЯНИЕ ГАЗОВ НА МЕХАНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ СМЕСИ КРИСТАЛЛОВ СОЛИ ТЕРБИЯ И ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub>

Панова Н.А.<sup>1</sup>, Тухбатуллин А.А.<sup>2</sup>, Шарипов Г.Л.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Панова Надежда Александровна – аспирант,

<sup>2</sup>Тухбатуллин Адис Анисович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник,

<sup>3</sup>Шарипов Глюс Лябибович – доктор химических наук, главный научный сотрудник

Лаборатория химии высоких энергий и катализа,

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, г. Уфа

**Аннотация:** показано, что в смеси кристаллов сульфата тербия и C<sub>60</sub> напуск в рабочую ячейку инертных газов активирует механолюминесценцию (МЛ) Tb<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O. В атмосфере этих газов изменяются электрофизические параметры смеси: увеличивается концентрация носителей зарядов на поверхности кристаллов и их подвижность, что приводит к стабильной эмиссии электронов при деструкции кристаллов и к росту интенсивности электроразрядной МЛ твердотельной смеси. Углеводородные газы (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) тушат азотную компоненту спектра МЛ. В их атмосфере в спектре МЛ также регистрируются полосы CH и C<sub>2</sub> – светоизлучающих продуктов разложения углеводородных газов. Во время напуска аргона под давлением 130 кПа в спектре газовой компоненты МЛ смесей сульфата тербия с фуллереном C<sub>60</sub> также наблюдаются полосы люминесценции электронно-возбужденного продукта разложения кристаллизационной воды – радикала ОН.

**Ключевые слова:** механолюминесценция, сульфат тербия, фуллерен C<sub>60</sub>, инертные и углеводородные газы.

## INFLUENCE OF GASES ON MECHANOLUMINESCENCE OF A MIXTURE OF TERBIUM SALT CRYSTALS AND C<sub>60</sub> FULLERENE

Panova N.A.<sup>1</sup>, Tukhbatullin A.A.<sup>2</sup>, Sharipov G.L.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Panova Nadezhda Alexandrovna – graduate student

<sup>2</sup>Tukhbatullin Adis Anisovich – Researcher,

<sup>3</sup>Sharipov Glyus Lyabibovich – Doctor of Chemistry, Leading Researcher,

HIGH-ENERGY CHEMISTRY AND CATALYSIS LABORATORY

INSTITUTE OF PETROCHEMISTRY AND CATALYSIS UFSC RAS, UFA

**Abstract:** it has been shown that in a mixture of terbium sulfate and C<sub>60</sub> crystals, the injection of inert gases into the working cell activates the mechanoluminescence of Tb<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O. In the atmosphere of these gases, the electrophysical parameters of the mixture change: the concentration of charge carriers on the surface of the crystals and their mobility increases, which leads to stable emission of electrons during the destruction of crystals and to an increase in the intensity of the electric-discharge mechanoluminescence of the solid-state mixture. Hydrocarbon gases (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) quench the nitrogen component of the ML spectrum. In their atmosphere, the ML spectrum also shows CH and C<sub>2</sub> bands – light-emitting products of the decomposition of hydrocarbon gases. During the injection of argon under a pressure of 130 kPa, the spectrum of the gas component of the mechanoluminescence of mixtures of terbium sulfate with C<sub>60</sub> fullerene also shows emission bands of the electronically excited decomposition product of crystallization water (OH radical).

**Keywords:** mechanoluminescence, terbium sulfate, C<sub>60</sub> fullerene, inert and hydrocarbon gases.

**Введение.** Недавно нами было показано, что во время механолюминесценции (МЛ, свечение при деструкции кристаллов) солей лантанидов в атмосфере инертных газов интенсивность как газовой (свечение  $N_2$  на воздухе), так и твердотельной (свечение кристалла) компоненты спектра МЛ растут, более того, в составе газовой компоненты регистрируются линии этих газов [1, 2]. Напротив, продувка некоторыми многоатомными газами ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ), а также добавка кристаллов фуллеренов в твердой фазе тушит МЛ [3-5]. Кроме этого, возможно появление в спектрах МЛ дополнительных эмиттеров, например, радикалов  $OH$ ,  $OD$  и атома  $O$ , как продуктов механохимических реакций разложения кристаллизационной воды и молекулярного кислорода, протекающих в процессе деструкции кристаллогидратов [1].

В связи с этим, в настоящей работе изучено влияние инертных и углеводородных газов, обладающих потенциальным тушащим или активирующим действием, на МЛ смеси неорганической соли лантанида ( $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ) с фуллереном ( $C_{60}$ ) с проведением мониторинга наличия продуктов механохимических реакций.

**Экспериментальная часть.** В работе использовались поликристаллические  $C_{60}$  (порошок фуллерита),  $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ,  $NaNO_2$  и  $NaNO_3$  марки «хч». Навеску кристаллов и их смесей в различных соотношениях помещали в стальную цилиндрическую кювету диаметром 25 мм с кварцевым окошком на дне. Для возбуждения МЛ использовали 4-х лепестковую мешалку из фторопласта, вращаемую электродвигателем при 1000 об/мин. Свечение регистрировали в атмосфере воздуха, инертных газов ( $He$  и  $Ar$ ) и углеводородных газов ( $CH_4$  и  $C_2H_4$ ). Газы подавались с помощью трубки в плотно закрытую кювету, со скоростью 10 мл/сек. Спектры МЛ регистрировали при помощи спектрофлуориметра Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon) с детектором света Hamamatsu R928P.

**Результаты и обсуждение.** Ранее было показано, что в механической смеси кристаллов сульфата тербия и фуллеренов  $C_{60}/C_{70}$  наблюдается сильное тушение фотолуминесценции (ФЛ) возбужденного иона  $Tb^{3+}$  [4]. Тушение ФЛ сульфата тербия происходит за счет безызлучательного переноса энергии от возбужденного иона  $Tb^{3+}$  на молекулу фуллерена в областях контакта поверхностей люминофора и тушителя. Во время механолюминесценции смеси кристаллов  $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  с фуллеренами, по сравнению с ФЛ, подавление свечения  $Tb^{3+}$  происходит не столь эффективно. Отличия в тушении ФЛ и МЛ связаны с различными механизмами возбуждения свечения [4, 6]. В основе МЛ лежит появление зарядов на поверхностях кристаллов и электрические разряды при деструкции [7], в связи с этим, действие фуллеренов связано с изменением электрофизических параметров смеси кристаллов при их добавлении. Фуллерен является широкозонным полупроводником [8, 9], к тому же небольшие размеры и высокая степень кривизны поверхности способствуют образованию сильных локальных электрических полей при разных воздействиях и стабильной эмиссии электронов [10]. Поэтому, возникающие на границе 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. Для подтверждения данного механизма были проведены эксперименты по МЛ в атмосфере активирующих (инертные) и тушащих (углеводородные) свечение газов. Во время МЛ сульфата тербия в смеси с подавляющими свечение диэлектрическими кристаллами (нитрита и нитрата натрия) в атмосфере инертных газов активации свечения практически не происходит. Во время напуска в рабочую ячейку углеводородных газов в спектре МЛ не удалось зарегистрировать светоизлучающие продукты механохимического разложения этих газов. Напротив, при присутствии в смеси с сульфатом тербия известного [11, 12] тушителя люминесценции – фуллерена  $C_{60}$ , напуск в рабочую ячейку инертных газов активирует свечение азотной и твердотельной компоненты спектра МЛ (рис. 1). Очевидно, напуск инертных газов, активирующих МЛ различных материалов [1, 2], еще больше улучшает электрофизические свойства смеси. По-видимому, увеличивается подвижность и концентрация носителей зарядов на поверхности фуллеренов, и, как следствие, это ведет к стабильной эмиссии электронов, что в итоге приводит к росту интенсивности МЛ в этих смесях.

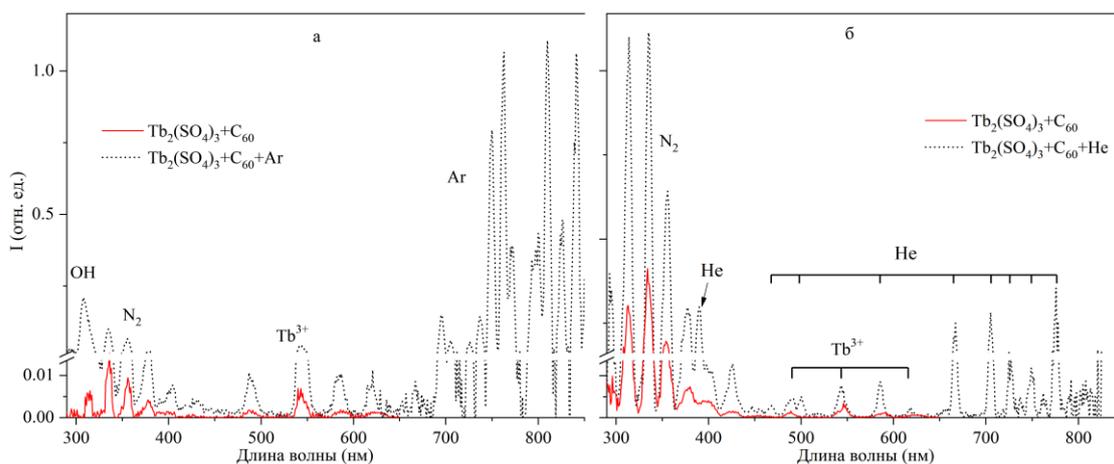


Рис. 1. Спектры МЛ  $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O + C_{60}$  (смесь 10:1) в атмосфере воздуха (сплошная линия), во время напуска Ar (а) и He (б) (точечная линия).  $\Delta\lambda = 5$  нм.

Помимо активации свечения, в спектрах МЛ регистрируется также люминесценция атомов инертных газов (рис. 1). В случае напуска аргона в рабочую ячейку под избыточным давлением до 130 кПа, в спектре МЛ наблюдается также полоса ОН радикала (рис. 1а), возникающая в результате механохимического разложения кристаллогидрата лантанида.

Напуск углеводородных газов приводит к тушению азотной компоненты спектра МЛ в кристаллической смеси сульфат тербия – фуллерен. Кроме тушения, в спектре МЛ регистрируются светоизлучающие продукты разложения углеводородов:  $C_2$  и СН радикалы. Например, на рис. 2 приведен спектр МЛ смеси кристаллов сульфата тербия с фуллереном  $C_{60}$  во время напуска в рабочую ячейку метана, в УФ области зарегистрированы полосы СН радикала.

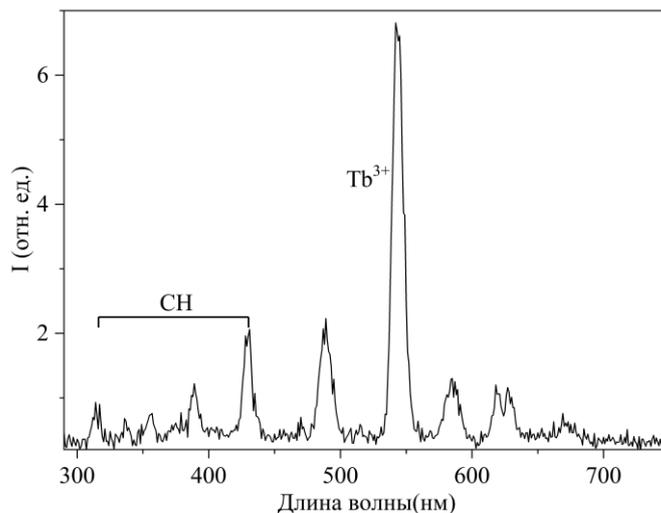


Рис. 2. Спектр МЛ  $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O + C_{60}$  (смесь 10:1) во время напуска метана.  $\Delta\lambda = 5$  нм.

Таким образом, обычно активирующие свечение при МЛ, инертные газы практически не влияют на люминесценцию в смесях кристаллов соединений лантанидов и добавок диэлектрических кристаллов нитрата и нитрита натрия, тогда как в смеси с фуллереном  $C_{60}$ , происходит активация свечения, что вероятно связано с дополнительным увеличением электропроводности и величины накапливаемого на поверхности люминесцирующих кристаллов эффективного заряда в атмосфере инертных газов. К тому же накопленный заряд во время деструкции кристаллов достаточен для механохимического разложения некоторых газов и кристаллогидратов; продукты этих реакций регистрируются в спектре МЛ ( $C_2$ , СН и ОН радикалы).

Работа выполнена в рамках Государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0077).

1. *Sharipov G.L., Tukhbatullin A.A., Abdrakhmanov A.M.* Detection of OH radical and O atom during triboluminescence of hydrated cerium/terbium sulfates / *Journal of luminescence*. 2012. V. 132. P. 175-177.
2. *Тухбатуллин А.А., Шарипов Г.Л., Абдрахманов А.М., Муфтахутдинов М.Р.* Механолюминесценция сульфатов тербия и церия в атмосфере благородных газов // *Оптика и спектроскопия*. 2014. Т. 116. №. 5. С. 747–747.
3. *Sharipov G.L., Tukhbatullin A.A., Bagautdinova A.R.* Quenching of electronically excited N<sub>2</sub> molecules and Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> ions by polyatomic sulfur-containing gases upon triboluminescence of inorganic lanthanide salts / *Luminescence*. 2017. V. 32. P. 824–828.
4. *Tukhbatullin A.A., Sharipov G.L., Bagautdinova A.R.* The effect of fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> on the photo- and triboluminescence of terbium sulphate crystallohydrate in the solid phase / *RSC Advances*. 2016. V. 6. P. 26531–26534.
5. *Бурангулова Н.Ф., Тухбатуллин А.А., Шарипов Г.Л.* Соноотриболюминесценция суспензий сульфата тербия в n-алканах, насыщенных многоатомными газами // *Вестник науки и образования*. 2018. №. 18-2 (54). С. 9–12.
6. *Шарипов Г.Л., Абдрахманов А.М., Якимбетова Л.Р.* Об относительных интенсивностях квазилиний переходов <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>j</sub> в спектрах соно- и фотолюминесценции иона Tb<sup>3+</sup> в водном растворе / *Вестник науки и образования*. 2019. №. 23-3 (77). С. 5–8.
7. *Sage I., Bourhill G.* Triboluminescent materials for structural damage monitoring / *Journal of Materials Chemistry*. 2001. V. 11. P. 231–245.
8. *Jarrett C.P., Pichler K., Newbould R., Friend R.H.* Transport studies in C<sub>60</sub> and C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub> thin films using metal-insulator-semiconductor field-effect transistors / *Synthetic metals*. 1996. V. 77. P. 35–38.
9. *Макарова Т.Л.* Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов / *Физика и техника полупроводников*. 2001. Т. 35. №. 3. С. 257–293.
10. *Lin M.E., Andres R.P., Reifenberger R., Huffman D.R.* Electron emission from an individual, supported C<sub>60</sub> molecule // *Physical Review B*. 1993. V. 47. P. 7546.
11. *Булгаков Р.Г., Галимов Д.И., Сабиров Д.Ш.* Новое свойство фуллеренов – аномально эффективное тушение электронно-возбужденных состояний за счет передачи энергии на молекулы C<sub>70</sub> и C<sub>60</sub> / *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2007. Т. 85. №. 12. С. 767–770.
12. *Булгаков Р.Г., Галимов Д.И., Пономарева Ю.Г., Невадовский Е.Ю., Гайнетдинов Р. Х.* Тушение фуллереном C<sub>60</sub> электронно-возбужденных ионов лантанидов Ln<sup>3+\*</sup> / *Известия АН, Сер. хим.* 2006. №. 6. С. 921–925.