

DOI: 10.15643/swipc-2024-18

Оценка энергетических параметров фото-, трибо- и сонотриболюминесценции кристаллов и суспензий ацетилацетоната тербия(III)

Н. А. Панова*, А. А. Тухбатуллин, Г. Л. Шарипов

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

*Email: naduasha.panova99@mail.ru

Проведены сравнительные эксперименты и оценены энергетические параметры по спектрам свечения кристаллов и суспензий ацетилацетоната тербия(III). Получены важные энергетические параметры люминесценции трёхвалентного тербия при фото-, трибо-, и сонотрибовозбуждении соответственно: 1) общая интенсивность излучения света $\sim 170 \cdot 10^{11}$, $\sim 1 \cdot 10^{11}$, $\sim 16 \cdot 10^{11}$ квант·с⁻¹; 2) мощность излучения $\sim 6 \cdot 10^{-6}$, $\sim 4 \cdot 10^{-8}$, $\sim 6 \cdot 10^{-8}$ Вт; 3) к.п.д. преобразования свет/(поглощенная энергия) $\sim 2 \cdot 10^{-3}$, $3 \cdot 10^{-9}$, $3 \cdot 10^{-9}$.

Ключевые слова: фотолюминесценция, триболюминесценция, сонотриболюминесценция, ультразвук, тербий(III)

Ранее в литературе были приведены результаты по оценке энергетических выходов многопузырьковой сонолюминесценции водного раствора глицерина и TbCl₃·6H₂O [1, 2]. На основе этих результатов, для расчета выходов возбужденных ионов и других параметров при свечении Tb(III) проведена серия сравнительных экспериментов по регистрации фотолюминесценции (ФЛ), триболюминесценции (ТЛ, свечение, возникающее при деструкции кристаллов) и сонотриболюминесценции (СТЛ, свечение, возникающее при ультразвуковом воздействии на суспензии) кристаллов и суспензий Tb(acac)₃·xH₂O. Все спектры регистрировались на спектрометре МДР-206. В качестве детектора света использовался фотоэлектронный умножитель Hamamatsu R3896. Принцип оценки энергетических параметров основан на сравнении интенсивности свечения при разных способах возбуждения ацетилацетоната тербия(III) с интенсивностью свечения эталонного источника, который помещался перед входным окном монохроматора. Использовался радиолюминесцентный источник света (РИС) с радионуклидом C¹⁴ в качестве возбудителя, интенсивностью $N_{РИС} \sim 4.85 \cdot 10^8$ квант с⁻¹ максимум свечения 520 нм [3]. Сонотриболюминесценция суспензии в воде возбуждалась в реакторе с помощью

ультразвукового диспергатора (частота 22 кГц) с погруженным титановым волноводом при мощности ~20 Вт [4, 5]. Триболоминесценция микрокристаллов (200 мг) Tb(асас)₃·xH₂O [6] возбуждалась с помощью 8-лопастной фторопластовой мешалки в цилиндрической кювете с кварцевым окном на дне (d = 20 мм) [7, 8]. При исследовании фотолюминесценции микрокристаллы помещались в держатель твердотельных образцов. Микрокристаллы возбуждались с помощью азотного лазера NL100, средняя мощность 3 мВт (при 20 Гц). Все спектры свечения были получены при комнатной температуре (22 °С).

Спектры ФЛ, ТЛ, СТЛ микрокристаллов и суспензий ацетилацетоната и эталонного РИС приведены на рисунке 1. По отношениям площадей интегральной интенсивности люминесценции Tb(III) и источника получаем количество фотонов, излучаемых по направлению к монохроматору в единицу времени.

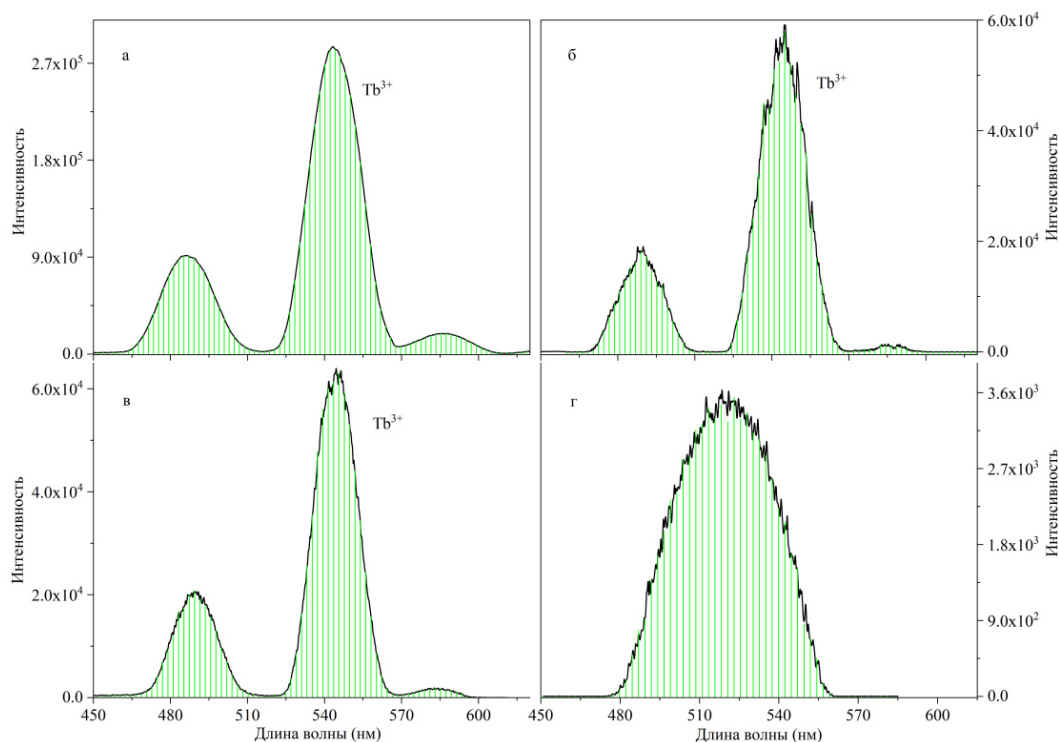


Рис. 1. Спектры: а) фотолюминесценции Tb(асас)₃·xH₂O; б) триболоминесценции Tb(асас)₃·xH₂O; в) сонотриболоминесценции суспензий Tb(асас)₃·xH₂O в воде; г) радиоломинесцентного источника света. Δλ = 10 нм, T = 22 °С

Для единичного максимума в спектрах люминесценции можно использовать формулу нормального распределения (функция Гаусса):

$$I(\lambda) = I_{\min} + I_{\max} \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_{l_{\max}})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1)$$

где I_{min} – средняя интенсивность при отсутствии свечения в точке минимума спектра (фон), I_{max} – интенсивность на пике максимума спектра, λ_{l_{max}} – длина волны на максимуме свечения, σ определяется по следующей формуле:

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

где $\Delta\lambda_{i_{\max}}$ – ширина на полувысоте.

Спектр люминесценции, состоящий из нескольких пиков, представляется как суперпозиция всех максимумов [7]:

$$I(\lambda) = I_{\min} + \sum_{i=1}^n I_{\max i} \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_{i_{\max}})^2}{2\sigma_i^2}\right) \quad (3)$$

Тогда площади под максимумами численно равны интегралу

$$S = \int I(\lambda) d\lambda \quad (4)$$

Общее число фотонов, излучаемых Tb(III) за 1 секунду, можно оценить по формуле:

$$N_{Tb(III)} = \frac{S_{Tb(III)} \cdot N_{РИС}}{S_{РИС}} \times \frac{4\pi}{\omega} \quad (5)$$

где $S_{Tb(III)}$, $S_{РИС}$ – интегральные площади излучения, ω – телесный угол, отнесенный к плоскости щели монохроматора, на который фиксируется световой поток в условиях эксперимента. Полученные значения приведены в таблице 1.

Таблица 1. Число фотонов, излучаемых при ФЛ, ТЛ и СТЛ

Люминесценция	ФЛ	ТЛ	СТЛ
$N_{Tb(III)}, \times 10^{11}$ квант·с ⁻¹	170	1	16

Мощность излучения люминесценции определяется следующей формулой

$$W_{\text{люм}} = \frac{N_{Tb(III)} \cdot hc}{\bar{\lambda}} \quad (6)$$

где $\bar{\lambda}$ – средняя длина волны, $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, $c = 3 \cdot 10^8$ м·с⁻¹. В наших экспериментальных условиях мощности люминесценции, вычисленные по формуле (6), составили: ФЛ $\sim 6 \cdot 10^{-6}$ Вт, ТЛ $\sim 4 \cdot 10^{-8}$ Вт, СТЛ $\sim 6 \cdot 10^{-8}$ Вт.

Следовательно, при мощностях возбуждающего действия ($W_{\text{возб}}$) в условиях эксперимента (3 мВт при ФЛ, 12 Вт при ТЛ, 20 Вт при СТЛ) к.п.д. ($\eta_{\text{люм}} = \frac{W_{\text{люм}}}{W_{\text{возб}}}$) $\eta_{\text{ФЛ}} = 2 \cdot 10^{-3}$, $\eta_{\text{ТЛ}} = 3 \cdot 10^{-9}$, $\eta_{\text{СТЛ}} = 3 \cdot 10^{-9}$.

Таким образом, в работе получены следующие важные энергетические параметры ФЛ, ТЛ, и СТЛ трёхвалентного тербия соответственно: 1) общее число излучаемых тербием фотонов $N_{Tb(III)}$ ФЛ $\sim 170 \cdot 10^{11}$, ТЛ $\sim 1 \cdot 10^{11}$, СТЛ $\sim 16 \cdot 10^{11}$ квант·с⁻¹; 2) мощность излучения ФЛ \sim

$6 \cdot 10^{-6}$, ТЛ $\sim 4 \cdot 10^{-8}$, СТЛ $\sim 6 \cdot 10^{-8}$ Вт; 3) к.п.д. преобразования свет/(поглощенная энергия) ФЛ $\sim 2 \cdot 10^{-3}$, ТЛ $\sim 3 \cdot 10^{-9}$, СТЛ $\sim 3 \cdot 10^{-9}$.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2022-0077).

Литература

1. Курочкин А.К., Смородов Е.А., Валитов Р.Б., Маргулис М.А. Исследование механизма сонолюминесценции. III. Оценка энергетического выхода сонолюминесценции в водном растворе глицерина // Журнал физической химии. 1986. Т. 60, № 5. С. 1239–1242.
2. Sharipov G., Abdrakhmanov A., Gareev B., Yakshembetova L. Estimation of the energy parameters of the multibubble sonoluminescence of the Tb^{3+} ion during sonolysis of aqueous solutions // Sciences of Europe. 2021. Т. 83-2. С. 34–37.
3. Михальченко А.Г. Свойства радиолуминесцентных источников для фотометрии // Оптический журнал. 2011. Т. 78, № 7. С. 44–47.
4. Tukhbatullin A.A., Sharipov G.L., Burangulova N.F., Mustafin A.G. Luminescence of aromatic hydrocarbon molecules in the sonication of terbium sulfate suspensions // Ultrasonics Sonochemistry. 2019. V. 50. P. 251–254.
5. Tukhbatullin A.A., Sharipov G.L., Burangulova N.F. Scintillation activation of luminescence of terbium sulfate suspensions in aromatic hydrocarbons under sonication // Journal of Molecular Liquids. 2019. V. 289. P. 110973
6. Булгаков Р.Г., Кулешов С.П., Зузлов А.Н., Вафин Р.Р. Триболюминесценция ацетилацетонатов лантанидов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2004. № 12. С. 2602–2604.
7. Sharipov G.L., Tukhbatullin A.A., Mescheryakova E.S. The H_2O/D_2O isotope effect in crystalline lanthanide sulfates at photo-, radio-, and triboluminescence // Optical Materials. 2016. V. 52. P. 44–48.
8. Tukhbatullin A.A., Sharipov G.L. Mechanoluminescence of samarium(III) sulfate crystals activated by ultrasound // Optical Materials. 2023. V. 143. P. 114253.

Evaluation of energy parameters of photo-, tribo- and sonotriboluminescence of crystals and suspensions of terbium(III) acetylacetonate

N. A. Panova*, A. A. Tukhbatullin, G. L. Sharipov

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

*Email: naduasha.panova99@mail.ru

Comparative experiments were carried out and energy parameters were estimated based on the luminescence spectra of crystals and suspensions of terbium(III) acetylacetonate. Important energy parameters of luminescence of trivalent terbium were obtained under photo-, tribo-, and sonotribostimulation, respectively: 1) total intensity of light radiation $N_{\text{Tb(III)}}$ $\sim 170 \cdot 10^{11}$, $\sim 1 \cdot 10^{11}$, $\sim 16 \cdot 10^{11}$ quant s^{-1} ; 2) radiation power $\sim 6 \cdot 10^{-6}$, $\sim 4 \cdot 10^{-8}$, $\sim 6 \cdot 10^{-8}$ W; 3) efficiency conversion light/(absorbed energy) $2 \cdot 10^{-3}$, $3 \cdot 10^{-9}$, $3 \cdot 10^{-9}$.

Keywords: photoluminescence, triboluminescence, sonotriboluminescence, ultrasound, terbium(III)