

# Triboluminescencija

---

Štrbac, Petar

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:163286>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-03**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



**PETAR ŠTRBAC**

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Kemijski odsjek  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Sveučilište u Zagrebu

## **TRIBOLUMINESCENCIJA**

### **Završni rad**

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: doc. dr. sc. Vladimir Stilinović

Zagreb, 2016.

|   |                  |
|---|------------------|
| Datum predaje prve verzije Završnog rada:                     | 31. srpnja 2016. |
| Datum predaje korigirane verzije Završnog rada:               | 16. rujna 2016.  |
| Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita: | 19. rujna 2016.  |

Mentor rada: doc. dr. sc. Vladimir Stilinović

Potpis:

## Sadržaj

|  |           |
|--|-----------|
| <b>§ Sažetak .....</b>   | <b>iv</b> |
| <b>§ 1. Uvod.....</b>  | <b>5</b>  |
| 1.1. Luminescencija .....  | 5         |
| 1.2. Važnost luminescencije .....  | 7         |
| <b>§ 2. Prikaz odabrane teme .....</b>   | <b>8</b>  |
| 2.1. Pojam triboluminescencija .....   | 8         |
| 2.2. Kratka povijest triboluminescencije .....   | 8         |
| 2.3. Karakterizacija triboluminescencije .....   | 10        |
| 2.3.1. Metoda drobljenja.....  | 10        |
| 2.3.2. Metoda padajuće kugle .....   | 11        |
| 2.3.3. Ostale metode.....  | 11        |
| 2.4. Trietilamonijev tetrakis(dibenzoilmetanato)europat(III) (EuD <sub>4</sub> TEA) .....    | 12        |
| 2.4.1. Metode pripreve kompleksa .....   | 13        |
| 2.4.2. Kristalna struktura .....   | 14        |
| 2.4.3. Utjecaj otapala na triboluminescentna svojstva.....                                   | 14        |
| 2.4.4. Utjecaj veličine kristala na triboluminescentna svojstva .....                        | 18        |
| 2.4.5. Dopiranje organskim spojevima.....  | 20        |
| 2.4.6. Dopiranje samarijem.....  | 22        |
| 2.5. Trietilamonijevi tetrakis(dibenzoilmetanato)lantanidi(III) (LnD <sub>4</sub> TEA) ..... | 23        |
| 2.6. Kristalna struktura i triboluminescencija.....  | 24        |
| 2.7. Zaključak .....   | 26        |
| 2.8. Dodatak.....  | 27        |
| 2.8.1. Vrijeme fluorescencijskog raspada.....  | 27        |
| 2.8.2. Aparatura s padajućom kuglom: građa i korištenje .....                                | 27        |
| <b>§ 3. Literaturna vrela .....</b>  | <b>29</b> |

## § Sažetak

Triboluminescencija je optička pojava u kojoj je svjetlost emitirana prilikom lomljenja, grebanja, drobljenja ili trljanja neke triboluminescentne tvari. Prva pisana zabilješka triboluminescencije pripisana je Engleskom znanstveniku Francisu Baconu 1605. godine. Iako poznata stoljećima, ova pojava do danas ostaje uglavnom nerazjašnjena uz razna nagađanja. Triboluminescencija se karakterizira na više načina; metodom drobljenja, metodom padajuće kugle i sličnim varijacijama. Najpoznatiji, s najvećim triboluminescentnim prinosom svjetlosti i danas najistraživaniji triboluminescentni spoj je trietilamonijev tetrakis(dibenzoilmetanato)europat(III) ( $\text{EuD}_4\text{TEA}$ ), otkriven 1966. godine. Hurt i suradnici kompleks su originalno sintetizirali u apsolutnom etanolu koristeći europijev(III) klorid kao polazni spoj, te karakterizirali triboluminescenciju koristeći monokromator i fotomultiplikatorsku cijev. Sweeting i Rheingold su 1987. godine odredili kristalnu strukturu kompleksa i pronašli dvije forme. Fontenot i suradnici 2011. godine razvili su novu sintezu kompleksa koristeći europijev(III) nitrat heksahidrat kao polazni spoj, a dobiveni  $\text{EuD}_4\text{TEA}$  daje znatno veći triboluminescentni prinos svjetlosti. Nadalje, istražili su utjecaj otapala i veličine kristala na triboluminescentna svojstva  $\text{EuD}_4\text{TEA}$  te su izmjerili triboluminescentni prinos nakon dopiranja kompleksa organskim spojevima i samarijem. Uz to pripremili su i preostale trietilamonijeve tetrakis(dibenzoilmetanato)lantanide(III) te karakterizirali njihova triboluminescentna svojstva. Teorijska pozadina nije potpuno razjašnjena iako je ponuđeno nekoliko objašnjenja. Primjerice, triboluminescencija organskih spojeva koji nisu fluorescentni pojavljuje se kao UV-Vis emisija molekule dušika, karakteristična za električno pražnjenje u zraku koje je uzrokovano asimetričnom raspodjelom naboja nakon loma necentrosimetričnog kristala. Međutim, pronađeno je da necentrosimetričnost kristala nije ni dovoljan ni nužan uvjet za triboluminescenciju, zbog čega to objašnjenje nije dostatno.

## § 1. Uvod

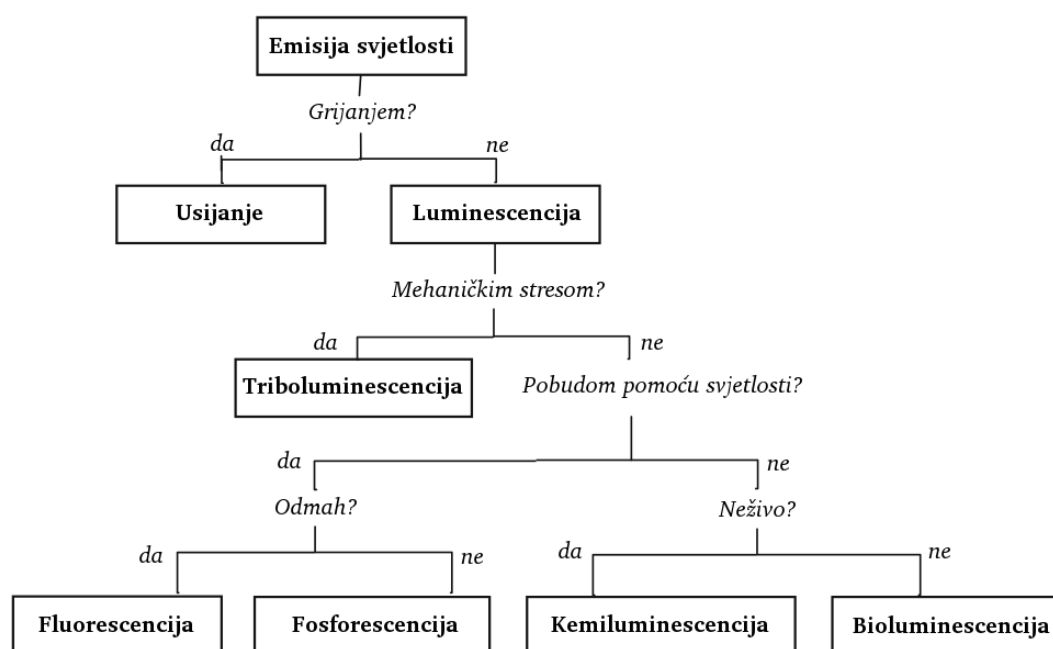
### 1.1. Luminescencija

Znanstvenici već stoljećima postavljaju vrlo jednostavno pitanje – što je svjetlost i kako nastaje? Vjerojatno smo svi uočili da kazaljke nekih satova svijetle u mraku, ljeti smo predvečer zastali da pogledamo svjetlucanje krijesnica, a neki rijetki su uočili čudno svjetlucanje valova na moru. Razlikuje li se ta svjetlost od one isijavane iz električnih žarulja? Radi se o hladnom svjetlu koje nije posljedica zračenja crnog tijela, već *luminescencije* koja energiju potrebnu za emisiju svjetlosti može crpiti iz raznih izvora. Najmanje poznat, autoru ovog rada i najzanimljiviji izvor takve hladne svjetlosti je *triboluminescencija*, pojava u kojoj je svjetlost proizvedena prilikom lomljenja, grebanja, drobljenja ili trljanja neke tvari. U stvarnosti je općeprisutna ali se teško zamjećuje. Triboluminescencija je poznata već stoljećima, međutim do dan danas ostaje nedovoljno istražena i uglavnom nerazjašnjena.

Emisija vidljive svjetlosti može se pojaviti usljed usijanja ili luminescencije. Usijanje je svjetlost proizvedena ugrijanošću tvari kao posljedica zračenja crnog tijela. Luminescencija jest optička pojava spontane emisije svjetlosti od strane neke luminescentne tvari a koja nije posljedica njene ugrijanosti.<sup>1</sup> Opaža se u svakoj od faza materije kod organskih i anorganskih materijala. Svaka vrsta luminescencije treba pobudu u vidu energije da bi došlo do emisije svjetlosti, a vrste luminescencije upravo se razikuju po mehanizmu pobude, odnosno odakle ta energija dolazi.<sup>2</sup> Sam naziv *luminescencija* u literaturu je uveo Elihard Wiedemann 1888. godine.<sup>3</sup>

Vrste luminescencija možemo rastaviti na:<sup>4</sup>

- bioluminescenciju – koju proizvode živi organizmi
- kemiluminescenciju – usljed kemijskih reakcija
- elektroluminescenciju – usljed električne pobude
- fluorescenciju – kao luminescenciju do koje dolazi isključivo tijekom ozračivanja tvari elektromagnetskim zračenjem
- fosforescenciju – kao duže živuću fluorescenciju
- fotoluminescenciju – usljed izravne fotopobude emitirajuće tvari
- radioluminescenciju – usljed pobude visokoenergetskim česticama
- sonoluminescenciju – usljed implodirajućih mjehurića uzrokovanim zvučnim valovima
- termoluminescenciju – usljed povišenja temperature
- **triboluminescenciju** – usljed trljanja, mrvljenja ili drobljenja tvari



Slika 1: Pojednostavljen dijagram toka emisije svjetlosti osnovnim vrstama luminescencije<sup>1</sup>

## 1.2. Važnost luminescencije

Luminescencija je danas toliko raširena pojava da je niti ne zamjećujemo; većina prostora osvijetljena je s fluorescentnim cijevima ili kompaktnim fluorescentnim žaruljama, kazaljke na satovima premazuju se s fosforescentnom bojom tako da su vidljive u mraku, kemijski luminescentni svijetleći štapići koriste se od zabave do razne profesionalne uporabe, u analitičkoj kemiji razne vrste luminescencija koriste se za analizu otrova, sekvenciranje DNA i analize produkata sagorjevanja.<sup>1</sup> Triboluminescencija, kojom se bavimo u ovom radu istražuje se kao osjetnik (senzor) raznih mehaničkih oštećenja u kemiji materijala. Takvi osjetnici mogu se koristiti za praćenje magnitude i položaja oštećenja materijala u realnom vremenu.<sup>5,6</sup> Primjena triboluminescencije također nije ograničena samo na profesionalnu, primjerice 2002. godine u Ujedinjenom Kraljevstvu odobren je patent za papirnate triboluminescentne omote za poklone.<sup>7</sup>



## § 2. Prikaz odabrane teme

### 2.1. Pojam triboluminescencija

Triboluminescencija je optička pojava u kojoj je svjetlost emitirana prilikom lomljenja, grebanja, drobljenja ili trljanja neke triboluminescentne tvari. Naziv je također uveo Elihard Wiedemann 1888. godine koristeći kao prefiks starogrčku riječ *τριβειν* (trljati) i latinsku riječ *lumen* (svjetlost).<sup>8</sup> Iako poznata stoljećima ova pojava do danas ostaje uglavnom nerazjašnjena uz razna nagađanja.<sup>9</sup>

Triboluminescencija se koristi za opis barem dvije pojave luminescencije; emisije svjetlosti prilikom deformacije tvari (piezoluminescencija) i emisije svjetlosti prilikom lomljenja tvari (fraktoluminescencija). Postoji nekoliko slučajeva luminescencije kod piezoelektričnih organskih spojeva prilikom pritiska, ali bez lomljenja. Međutim znatno rjeđe od luminescencije prilikom lomljenja. Danas se zbog toga triboluminescencija najviše koristi kao sinonim za fraktoluminescenciju, dok je skupni pojam mehanoluminescencija.<sup>10</sup>

Neki autori smatraju da je prikladniji naziv za triboluminescenciju *trennungslicht* (na njemačkom *trennung* znači djeljenje ili kidanje) koji je bio i originalan naziv 1820. godine, korišten u svega nekoliko radova. Naziv triboluminescencija se također često primjenjuje za preširok opseg pojava luminescencije koje nemaju mnogo zajedničkog.<sup>8</sup>

### 2.2. Kratka povijest triboluminescencije

Kvarc je najpoznatija tvar koja pokazuje triboluminescentna svojstva, naizgled tople "iskre" koje nastaju udaranjem kvarca bljeskovi su hladne svjetlosti proizvedene triboluminescencijom. Sukladno tome njena prva zabilježena uporaba je providna zvečka napunjena kristalima kvarca korištena u ritualima američkih domorodaca, koja bi prilikom protresanja proizvodila slabe bljeskove svjetlosti.<sup>11</sup>

Prva pisana zabilješka triboluminescencije pripisana je Engleskom znanstveniku Francisu Baconu 1605. godine, koji je u svojoj knjizi "*The Advancement of Learning*" opisao tada već dobro znanu triboluminescenciju šećera. Sve do kraja 19. stoljeća šećer je prodavan u obliku sinteriranih konusa sa kojih se morao lomiti pomoću posebnih kliješta, a triboluminescencija je zamjećivana ukoliko bi se lomio u polumraku.<sup>12</sup> 1663. godine znanstvenik Robert Boyle opisao je triboluminescenciju dijamanta u svojoj knjizi "*Experiments and considerations touching colours*".<sup>13</sup> Nadalje je otkrivena triboluminescencija žive u staklenim posudama. Astronom Jean-Felix Picard 1675. godine primjetio je da njegov barometar svjetluca u mraku dok ga prenosi, što je na njegovu inicijativu detaljnije istraženo i znanstvenicima je otvorilo mogućnost umjetne rasvjete pomoću elektriciteta.<sup>14</sup>

Krajem 18. stoljeća triboluminescencija je zapažena u brojnim mineralima i predmetima od gline. Do 1920. godine poznato je gotovo 500 triboluminescentnih materijala. Longchambon je 1922. godine snimio triboluminescentni emisijski spektar šećera pri čemu je smrvio gotovo 5 kg kristala u ekspozicijskom vremenu od 4 sata, a 1925. godine pronašao je da 70 % od 305 aromatskih spojeva i 20 % od 90 alkaloida triboluminescira. Bhatnagar i suradnici 1933. godine opazili su triboluminescenciju kristala saharina. Inoue i suradnici snimili su 1939. godine triboluminescentni emisijski spektar kristala šećera i vinske kiseline. Pronađena je triboluminescencija poluvodiča, posebno manganom dopiranog cinkovog sulfida (ZnS:Mn). Otkriće fotomultiplikatorske cijevi omogućilo je znatno osjetljivija mjerenja te su od 1950. do danas karakterizirane tisuće triboluminescentnih spojeva. Jedan od najvažnijih pronađenih spojeva je trietilamonijev tetrakis(dibenzoilmetanato)europat(III) (EuD<sub>4</sub>TEA) sintetiziran 1966. godine čija je triboluminescencija vidljiva ljudskim okom na dnevnom svjetlu te je i danas predmet istraživanja.<sup>15</sup>

Do danas najneobičija pojava triboluminescencije otkrivena je 1953. godine u Sovjetskom Savezu, pronađeno je da triboluminescencija prilikom odljepljivanja prozirne samoljepljive vrpce (*selotejpa*) u vakuumu uz vidljivu svjetlost može proizvesti i rendgenske zrake. Ova naizgled bezupotrebna pojava danas se istražuje kao izvor rendgenskog zračenja za prijenosne medicinske uređaje.<sup>16</sup>

Proteklih nekoliko godina istražuju se već poznati triboluminescentni materijali i njihovi derivati u svrhu poboljšanja triboluminescentnog prinosa i njihova primjena u osjetnicima raznih mehaničkih oštećenja ili udaraca.<sup>17</sup>

### 2.3. Karakterizacija triboluminescencije

Triboluminescencija ne proizvodi intenzivnu svjetlost zbog čega se teško zamjećuje odnosno razaznaje od ostalih izvora svjetlosti. Ukoliko je dovoljno intenzivna da se zamjeti ljudskim okom proizvodi vrlo slabe bljeskove svjetlosti uglavnom vidljive samo u mraku ili polumraku.<sup>17</sup> Razvijene su razne metode i aparature za mrvljenje uzorka, određivanje triboluminescentnog prinosa svjetlosti i snimanje emisijskih spektara.

#### 2.3.1. Metoda drobljenja

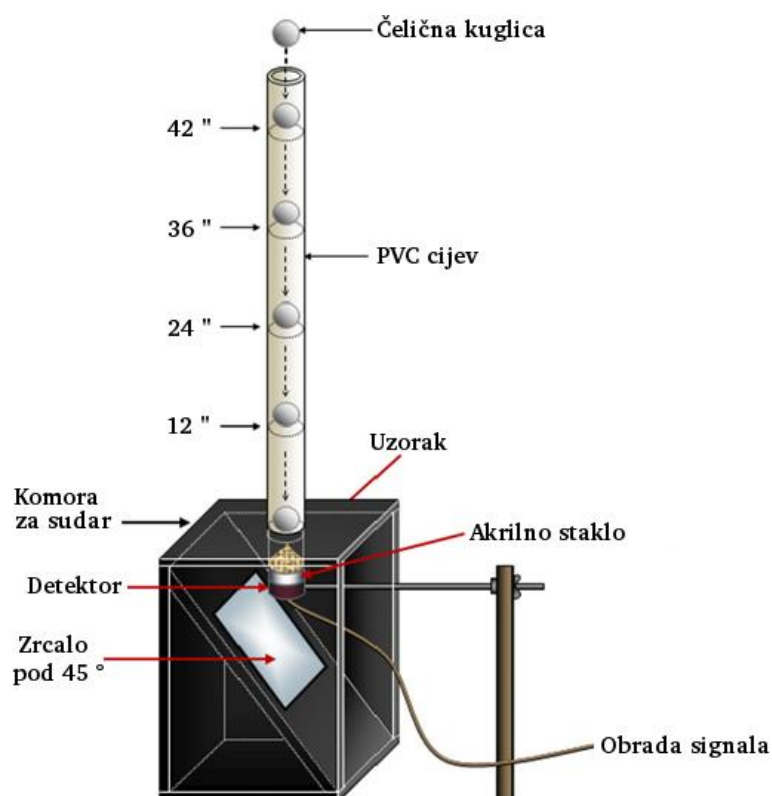
Triboluminescencija se može kvalitativno uočiti jednostavnim drobljenjem triboluminescentne tvari uz stjenku providne posude, uglavnom u mraku ili polumraku. Ova naizgled sirova metoda koristi se kao osnovni način provjere da li je dana tvar triboluminescentna, a pomoću spektrometra s optičkim vlaknom prilikom mrvljenja moguće je snimiti njen emisijski spektar.<sup>17-21</sup>



Slika 2: Drobljenje  $\text{EuD}_4\text{TEA}$  štapićem uz stjenku providne posude (autor i M. Eraković)

### 2.3.2. Metoda padajuće kugle

Aparatura s padajućom kuglom druga je najviše korištena i složenija metoda za karakterizaciju triboluminescentne tvari. Sastoji se od cijevi kroz koju se s proizvoljne visine otpušta kugla na uzorak i tamne komore za sudar. Uzorak se postavi u komoru na akrilno staklo ispod kojeg je montiran detektor. Umjesto detektora moguće je montirati zrcalo pod kutem od  $45^\circ$  što dozvoljava korisniku promatranje pokusa ili snimanje kamerom. Na cijevi su načinjeni provrti na jednakim udaljenostima koji označavaju visinu pada kugle. Iгла (štift) se koristi kao mehanizam za otpuštanje kugle s visine određene provrtom u kojem se nalazi. Zavisno o detektoru moguće je odrediti triboluminescentni prinos ili snimiti emisijski spektr uzorka.<sup>22</sup> U dodatku ukratko su opisani načini izvođenja pokusa.



Slika 3: Aparatura s padajućom kuglom (1 " (palac) iznosi 25.4 mm) (ref. 22)

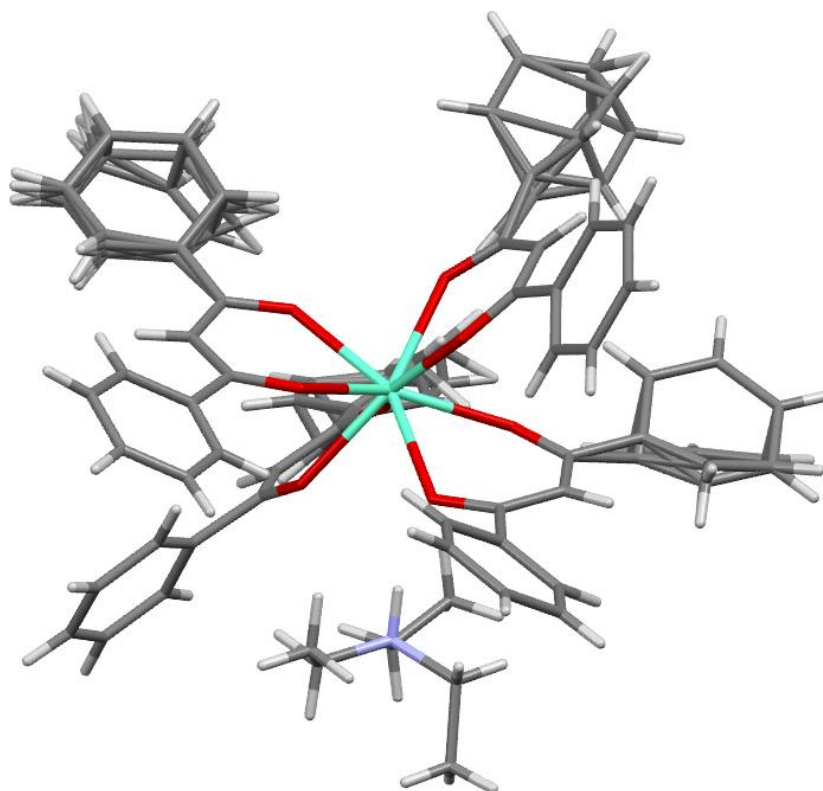
### 2.3.3. Ostale metode

Komercijalna aparatura za karakterizaciju triboluminescencije nije dostupna niti danas zbog čega su u literaturi navedene brojne aparature vlastite izrade. Longchambon je 1925. godine ispaljivao kristale u kvarcnu metu pomoću struje zraka, Meyer i suradnici su 1970. godine

koristili aparaturu za brušenje kristala.<sup>8</sup> Chandral i Zink su 1982. godine uzorke mrvili pomoću klipa pogonjenim komprimiranim zrakom.<sup>23</sup> U slučaju tankih filmova korištena je aparatura sa šipkom za trenje spojenom na motor promjenjive brzine.<sup>2</sup> Dewar je 1901. godine kristale mrvio usipavanjem u tekući vodik, pri čemu termički šok usljed naglog hlađenja uzrokuje pucanje kristala.

Rješenja za mrvljenje uzoraka nije izostajalo, međutim znatan problem je predstavljalo snimanje spektara. Do pojave prvih iskoristljivih fotomultiplikatorskih cijevi oko 1950. godine spektri su snimani na neosjetljive fotografske filmove ili ploče što je zahtjevalo ekspoziciju od nekoliko sati i mrvljenje značajne količine materijala (čak do 25 kg). Eksperimentalni podaci do pojave fotomultiplikatora zbog loše kvalitete danas nisu od koristi.<sup>8</sup>

#### 2.4. Trietilamonijev tetrakis(dibenzoilmetanato)europat(III) ( $\text{EuD}_4\text{TEA}$ )



Slika 3:  $\text{EuD}_4\text{TEA}$ , kristalna struktura s vidljivim strukturnim neredom<sup>24</sup>

Opažanje triboluminescencije u svim predhodno objavljenim triboluminescentnim spojevima iziskuje mrak i posebne aparature, navedene pod metodama karakterizacije. Dodatno, neki

od tih spojeva pokazuju triboluminescenciju samo u malim intervalima tlaka i niskoj temperaturi. EuD<sub>4</sub>TEA sintetizirali su 1966. godine Hurt i suradnici te je prvi triboluminescentni spoj čija je triboluminescencija vidljiva ljudskim okom na dnevnom svjetlu i sobnoj temperaturi. Pokazali su da je to svojstvo zajedničko većini tetrakis(dibenzoilmetano)europata(III) koji sadrže različite organske katione alifatskih amina. Relativni intenzitet triboluminescentne emisije varira značajno u ovisnosti o kationu, metodi pripreme, prosječnoj veličini kristala i otapala korištenog za kristalizaciju. Najveći prinos svjetla daju kationi trietilamin i dimetilbenzilamin, čiji kompleksi u gotovo svim uvjetima prilikom mrvljenja pokazuju crveno-narandžastu emisiju karakterističnu za europij(III).<sup>25</sup>

#### 2.4.1. Metode pripreme kompleksa

##### *Originalna sinteza iz europijevog(III) klorida*

Originalna sinteza EuD<sub>4</sub>TEA polazi iz otopine bezvodnog europijevog(III) klorida u etanola koja se dodaje u toplu otopinu dibenzoilmetana i trietilamina u bezvodnom etanolu. Preko noći nastali kristali otfiltriraju se i višestruko ispiru s etanolom dok proba na kloride sa srebrovim nitratom ne postane negativna.<sup>25</sup>

##### *Sinteza iz europijevog(III) nitrata heksahidrata*

Zbog potrebe višestrukog ispiranja za uklanjanje klorida nova sinteza je razvijena 2011. godine. Umjesto europijevog(III) klorida Fontenot i suradnici upotrijebili su 20 puta jeftiniji europijev(III) nitrat heksahidrat. Sinteza je gotovo identična; u vruću otopinu dibenzoilmetana u bezvodnom etanolu doda se europijev(III) nitrat heksahidrat, zatim i trietilamin. Otopina se grije toliko dok ne postane bistra i ostavi postepeno hladiti preko noći, zatim se kristalizirani kompleks otfiltrira i osuši na zraku. Produkt se ne gubi ispiranjem od klorida zbog čega je iskorištenje znatno veće te cijeli postupak sinteze traje kraće.

Fontenot i suradnici su metodom padajuće kugle analizirali uzorke EuD<sub>4</sub>TEA dobivene objema metodama. Kompleks dobiven novim postupkom pokazao je 82 % veće triboluminescentno iskorištenje i dovoljno je jeftin da je njegova primjena u pametnim osjetnicima isplativa.<sup>26</sup>

### 2.4.2. Kristalna struktura

U svrhu određivanja kristalne strukture rendgenskom strukturnom analizom 1987. godine Sweeting i Rheingold ponovili su originalnu sintezu Hurta i suradnika. Pronašli su dvije kristalne forme, triboluminescentna forma kompleksa prekrizaliziranog iz metanola I i netriboluminescentna forma kompleksa prekrizaliziranog iz diklormetana II. Grijanjem forme II 18 sati na 50 °C ili stajanjem na 20 °C nekoliko mjeseci triboluminescentna svojstva bi se vratila. Autori navode da je to vjerojatno zbog prelaženja forme II u formu I, te da je diklormetan korišten kao otapalo dobar inhibitor fluorescencije. Njegova prisutnost može potencijalno, inhibicijom fluorescencije, inhibirati i triboluminescenciju. Ipak, forma II izrazito je fluorescentna čak dok je još natopljena diklormetanom, a fluorescentni spektar ne razlikuje se od forme I. Forma I gubi triboluminescenciju ako se lomi natopljena diklormetanom, heksanom, etanolom ili vodom. Uklanjanje bilo kojeg od navedenih otapala vraća triboluminescentna svojstva.<sup>24</sup>

Sweeting i Rheingold su rješavanjem stukture pronašli da kompleks (forma I i II) kristalizira u monoklinskom sustavu i pripada centrosimetričnoj prostornoj grupi  $I2/a$ . Također je ustanovljeno da je navedena forma II diklormetanski solvat. Cotton i suradnici 2001. godine pokazali su da je to pogrešno, te da kompleks i njegov diklormetanski solvat spadaju u necentrosimetričnu prostornu grupu  $Ia$ .<sup>27</sup> Svim navedenim opažanjima nije dano točnije objašnjenje.

### 2.4.3. Utjecaj otapala na triboluminescentna svojstva

Primjena triboluminescentnih materijala u pametnim osjetnicima zahtjeva nekoliko uvjeta; uz veliki triboluminescencijski prinos takvi materijali moraju biti i stabilni, relativno neškodljivi i jeftini.  $\text{EuD}_4\text{TEA}$  zadovoljava sve uvjete osim zadnjeg. Ne samo da je europij skup zbog toga što spada u elemente rijetkih zemalja, već mu cijenu dodatno podižu i njegova nezamjenjiva optička svojstva. Fontenot i suradnici su 2011. godine korištenjem jeftinijeg polaznog materijala dobili  $\text{EuD}_4\text{TEA}$  značajno boljih karakteristika, te su se nadalje zapitali mogu li se one dodatno poboljšati. Hurt i suradnici su 1966. godine za originalnu sintezu koristili relativno skup apsolutni etanol te nisu naveli da li je pogodno koristiti i neko drugo otapalo.<sup>25</sup> Sweeting je 1987. godine objavila da kristali dobiveni iz diklormetana ne pokazuju

triboluminescenciju.<sup>24</sup> Ova opažanja navela su da Fontenot i suradnici 2012. godine istraže da li je apsolutni etanol najbolje otapalo za sintezu  $\text{EuD}_4\text{TEA}$ . Izvršili su sintezu kompleksa u dvadesetak različitih otapala prikazanih u tablici 1.

Tablica 1: Ispitivana otapala za sintezu  $\text{EuD}_4\text{TEA}$  (ref. 28)

| Otapalo                         | Čistoća                   | Proizvođač                | Tribolum. |
|---------------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------|
| Otapala sa karbonilnom skupinom |                           |                           |           |
| Aceton                          | Lab. Reagent > 99.5%      | Sigma Aldrich             | Da        |
| Aceton                          | Certified ACS             | Fisher                    | Da        |
| Cikloheksanon                   | Baker Analyzed Reagent    | J.T. Baker                | Ne        |
| Etil-acetat                     | Certified ACS             | Fisher                    | Da        |
| Alkoholi                        |                           |                           |           |
| Metanol                         | Anhydrous                 | Mallinckrodt              | Da        |
| Etanol                          | 200 Proof Anhydrous       | Sigma Aldrich             | Da        |
| Etanol                          | Laboratory 95 % Denatured | Scholar Chemistry         | Da        |
| 1-Propanol                      | GR Grade                  | Matheson Coleman and Bell | Da        |
| 1-Butanol                       | Certified ACS             | Fisher                    | Da        |
| 3-Pentanol                      | 98%                       | Sigma Aldrich             | Da        |
| Ostala otapala                  |                           |                           |           |
| Acetonitril                     | HPLC Grade > 99.93%       | Sigma Aldrich             | Da        |
| Dietil-eter                     | HRGC/HLPC – Trace Grade   | Pharmco                   | Ne        |
| Benzen                          | Certified ACS             | Fisher                    | Da        |
| Kloroform                       | Certified ACS             | Fisher                    | Da        |
| Diklormetan                     | Certified ACS             | Fisher                    | Da        |
| Skvalan                         | 99%                       | Sigma Aldrich             | Ne        |
| Oleinska kiselina               | Technical 90%             | Alfa Aesar                | Ne        |
| Oktan                           | Reagent                   | Fisher                    | Ne        |
| Heksan                          | ReagentPlus > 99%         | Sigma Aldrich             | Ne        |
| Cikloheksan                     | ACS reagent               | Sigma Aldrich             | Ne        |

Sinteze su provedene polazeći iz europijevog(III) nitrata heksahidrata i otapala koje se istražuje. Ukoliko se europijeva sol ne otapa u ispitivanom otapalu reakcijska smjesa je ugrijana, zatim je dodan dibenzoilmetan, a kada su se sve komponente otopile i trietilamin. Reakcijska smjesa je ponovno ugrijana do obezmutnjenja i ostavljena da se postepeno hladi preko noći, nastali kristali su ofiltrirani i osušeni na zraku.



Europijeva sol najbrže se otapala u acetonu i acetonitrilu te ova otapala nisu zahtjevala zagrijavanje. Kompleks je iz acetonitrilne otopine nakon dodatka trietilamina kristalizirao trenutno, kristali su bili manji i svjetlije žute boje u odnosu na kristale dobivene u ostalim otapalima. Kristalizacijom iz acetona su dobiveni kristali veličine nekoliko milimetara, te su u toku od nekoliko dana iz njihove matičnice izrasli kristali veliki i do nekoliko centimetara.

Kompleks nije kristalizirao iz tri od četiri otapala s karbonilnom skupinom, etil-metil-ketona, propanala i cikloheksanona, dok je jedini etil-acetat polučio kristale.

Alifatska otapala, oktan, heksan i cikloheksan nisu otapali europijevu sol čak ni sa utrostručavanjem volumena otapala i grijanjem do točke ključanja. Dodatkom dibenzoilmetana i trietilamina u takvu suspenziju nastala je žuta pasta u kojoj se ne opaža triboluminescencija.

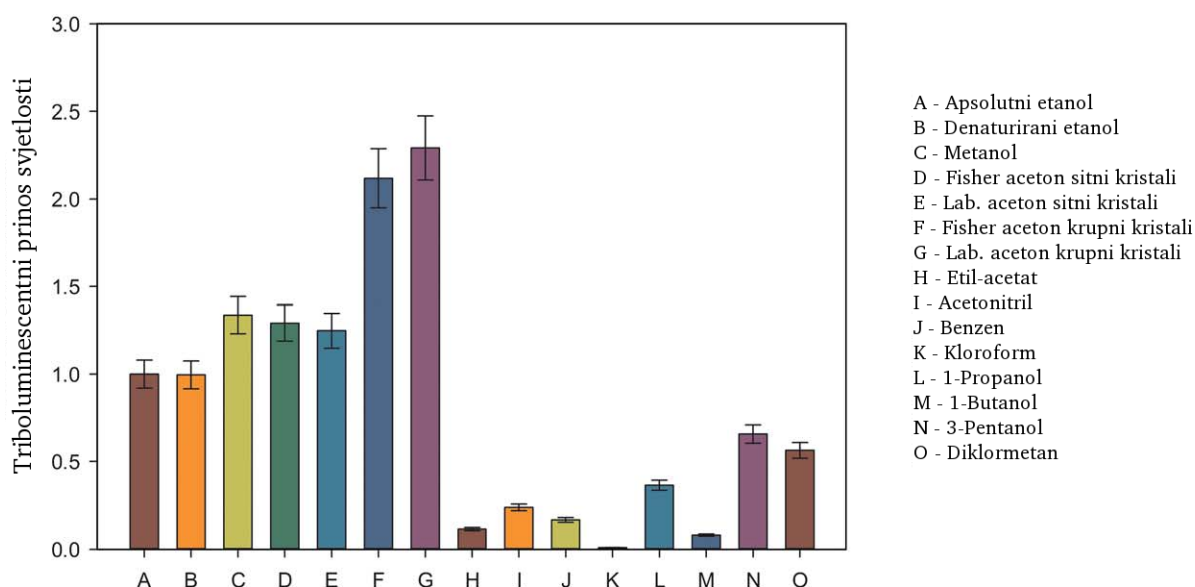
Alkoholi su zahtjevali grijanje tijekom sinteze. U usporedbi s etanolom, u metanolu je kompleks kristalizirao znatno brže te su nastali veći kristali. Nije pronađena razlika između veličine kristala dobivenih s azeotropnim ili apsolutnim etanolom. Iz 1-butanola dobiveni su veliki, ljuskasti kristali skloni stvaranju gruda.

Diklormetan i benzen također nisu otapali europijevu sol, međutim dodatkom dibenzoilmetana i trietilamina svi reaktanti otišli su u otopinu. Kristali dobiveni iz kloroforma nalikovali su na ljepljivu pastu, a kristali dobiveni iz oleinske kiseline bili su prozirni, po obliku kvadratni te nisu pokazivali triboluminescenciju.

Triboluminescentni prinos svjetlosti određivan je metodom padajuće kugle. Relativni prosječni triboluminescentni prinosi svjetlosti prikazani su na slici 4, a prinos  $\text{EuD}_4\text{TEA}$  sintetiziranog u apsolutnom etanolom jednak je jedinici. Procjenjena nesigurnost od 8 % prikazana je na dijagramu, a odgovara standardnom odstupanju od srednje vrijednosti emisijskih podataka ukoliko je uzorak ponovno sintetiziran istim postupkom. Kristali dobiveni iz kloroforma i diklormetana pokazuju znatno smanjena svojstva triboluminescencije, što se poklapa s nalaženjima Sweeting i Rheingold.<sup>24</sup> Autori navode da

je klor vjerojatno uzrok gašenju triboluminescencije, a kako to nije pojašnjeno možemo zaključiti da je jednostavno prepisano iz publikacije prof. Sweeting. Osim utjecaja otapala autori su zapazili i da sitni kristali dobiveni iz metanola i acetona imaju upola manje triboluminescentno iskorištenje od velikih kristala dobivenih iz acetona, koji daju najveće triboluminescencijsko iskorištenje.

Uz triboluminescentno iskorištenje svjetlosti određena su i vremena fluorescencijskog raspada (koje je ukratko opisano u dodatku) i emisijski spektri. Prema rezultatima mjerenja vrijeme fluorescencijskog raspada ovisi o veličini kristala, a ne o korištenom otapalu. Emisijski spektri nisu ni po čemu razlikovali.



Slika 4: Triboluminescentni prinos svjetlosti za otapala prema tablici 1 (ref. 28)

Zaključeno je da je aceton najbolje otapalo za pripremu  $\text{EuD}_4\text{TEA}$ . Jeftin je, dostupan i polučuje kristale većih dimenzija i većeg triboluminescentnog prinosa od skupog apsolutnog etanola. Iz podataka nije sigurno koji parametri sinteze moraju biti kontrolirani da bi se povećao triboluminescentni prinos.<sup>28</sup>

#### 2.4.4. Utjecaj veličine kristala na triboluminescentna svojstva

Fontenot i suradnici 2013. godine istražili su utjecaj veličine čestica na triboluminescenciju zbog opažanja da krupniji kristali daju veći triboluminescentni prinos svjetla.

Sinteze, odnosno kristalizacije proveli su analogno vlastitim postupkom u acetonu iz 4 mmol europijevog nitrata heksahidrata, 13 mmol dibenzoilmetana i 14 mmol trietilamina. Pokušaji da se sinteza provede s manje od 10 mL otapala nisu uspjeli stoga su količinu acetona mjenjali od 10 do 40 mL u koracima od 5 mL. Autori su bez uporabe renegenske strukturne analize temeljem morfologije kristala zaključili da kompleks kristalizira u monoklinskom sustavu, što se poklapa sa istraživanjem Sweeting i Rheingold. Iz najmanjeg volumena otapala dobiveni su kristali lagano žute boje, a što se količina acetona povećavala to su kristali postajali sve tamnije žute boje. Korištenje upravo acetona umjesto etanola omogućilo je jednostavnu kontrolu veličine kristala.

Nakon sinteze i sušenja svi kristali su pomješani i cijeli uzorak je prosijan kroz sito br. 25 po standardu sita SAD-a, čime su u odsjevu zaostali svi kristali veći od 0,710 mm. Prosjev je prosijan kroz sito br. 35, u odsjevu zaostaju kristali veći od 0,500 mm, te je postupak ponavljan sve do sita br. 120, čiji je odsjev veličine 0,125 mm. Prosijavanjem su dobivene male količine 5 raspona veličina kristala, prikazanih u tablici 2, zbog čega je za ispitivanje korišteno samo 30 mg pojedinog uzorka.

Tablica 2: Usporedba veličine otvora sita i broja sita

| Broj sita SAD standard | Standardna veličina otvora (palci) | Standardna veličina otvora (mm) |
|------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| 120                    | 0,0049                             | 0,125                           |
| 80                     | 0,007                              | 0,177                           |
| 60                     | 0,0098                             | 0,25                            |
| 45                     | 0,0139                             | 0,355                           |
| 35                     | 0,0197                             | 0,5                             |
| 25                     | 0,0278                             | 0,71                            |

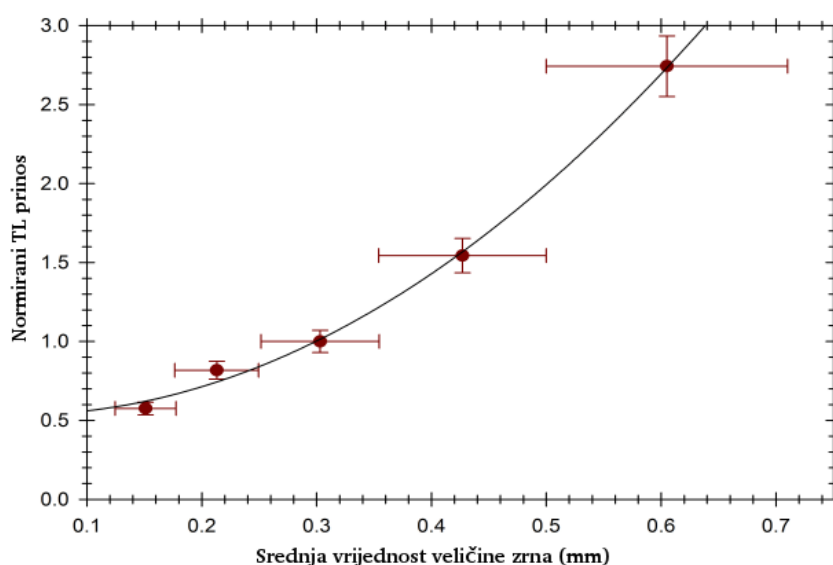
Kristali su analizirani metodom padajuće kugle, čelična kuglica mase 130 g ispuštana je na 30 mg uzorka s visine od 1,1 m. Svjetlost je detektirana fotodiodom, a signal je nakon obrade

sniman osciloskopom. Za svaku veličinu kristala mjerenje je ponovljeno tri puta te su prinosi svjetlosti normirani na vrijednost za veličinu od 0,250–0,355 mm.

Tablica 3: Mjerene vrijednosti triboluminescentnog prinosa svjetlosti normiranog na veličinu zrna 0,250–0,355 mm u odnosu na veličinu zrna

| EuD4TEA veličina zrna (mm) | EuD4TEA prosječna veličina zrna (mm) | Normirani TL prinos |
|----------------------------|--------------------------------------|---------------------|
| 0,125–0,177                | 0,151 ± 0,026                        | 0,576 ± 0,040       |
| 0,177–0,250                | 0,213 ± 0,037                        | 0,817 ± 0,057       |
| 0,250–0,355                | 0,303 ± 0,052                        | 1,000 ± 0,070       |
| 0,355–0,500                | 0,427 ± 0,073                        | 1,544 ± 0,108       |
| 0,500–0,710                | 0,605 ± 0,105                        | 2,743 ± 0,391       |

Autori su podešavanjem (*fitanjem*) ovisnosti normiranog triboluminescentnog prinosa o prosječnoj veličini zrna EuD<sub>4</sub>TEA na parabolu postigli dobro slaganje.  $R^2$  vrijednost iznosi 0,997.



Slika 5: Podaci prema tablici 3 podešeni na parabolu

Dobivene rezultate autori su protumačili počevši od opisa broja centara koji proizvode triboluminescentnu emisiju. Logično je pretpostaviti da je broj centara koji proizvode triboluminescenciju proporcionalan srednjoj efektivnoj površini individualnog kristala. Tijekom mjerenja uzorak je ravnomjerno raspoređen na metu od akrilnog stakla. Relativno jednolik sloj EuD<sub>4</sub>TEA bio je dostupan čeličnoj kuglici u točki udara, a kako je svaki uzorak

određene granulacije, njegova srednja efektivna površina za individualni kristal relativno je konstantna. Srednja efektivna površina kristala u svakom uzorku proporcionalna je kvadratu efektivne veličine zrna, a veličina zrna jednaka je prostornoj dijagonali monoklinskih  $\text{EuD}_4\text{TEA}$  kristala. Autori su stoga zaključili da iako slika 5 izravno ne prikazuje da je normirani triboluminescentni prinos proporcionalan srednjoj efektivnoj površini, sugerira da je to vrlo vjerojatno.<sup>29</sup>

#### 2.4.5. Dopiranje organskim spojevima

Fontenot i suradnici 2012. godine istražili su utjecaj dopiranja  $\text{EuD}_4\text{TEA}$  s nekoliko organskih spojeva. Prilikom pretrage literature pronašli su rad Zeng i suradnika objavljen 2000. godine u kojem su autori istraživali morfolin i njegove derivate kao katione namjesto trietilamina. Pokazalo se da jedino kompleks s nesupstituiranim morfolinom triboluminescira, 8 puta intenzivnije od  $\text{EuD}_4\text{TEA}$ . Moguće je da navedeni rezultati nisu vjerodostojni zbog još niza nejasnoća i pogrešnih tvrdnji u radu, kao n. pr. da  $\text{EuD}_4\text{TEA}$  spada u centrosimetričnu prostornu grupu, citirajući prof. Sweeting, te u opisu sinteze kompleksa s morfolinom kao kationom stoji da je korišten reaktant, morfin! Fontenot i suradnici su stoga pogrešno zaključili da se radi o  $\text{EuD}_4\text{TEA}$  dopiranim morfinom! Morfin je strogo reguliran i nedostupan zbog čega su za dopande odabrali piperin, dimeti-metilfosfonat i trietilfosfin-sulfid.

Piperin je alkaloid odgovoran za karakterističan miris i okus papra. Tvori žute iglaste monoklinske kristale topljive u alkoholu i slabo topljive u vodi. U nekim slučajevim koristi se za oponašanje kemijskih svojstava morfina zbog iste molekulske formule.

Dimetil-metilfosfonat je bezbojna sagorljiva tekućina karakterističnog mirisa koja se može pronaći i u kućnim radiatorima. Komercijalno se koristi kao usporivač plamena, sredstvo protiv pjenjenja, aditiv u gorivu i sl. Trietilfosfin-sulfid koristi se kao katalizator.

Sinteze dopiranih  $\text{EuD}_4\text{TEA}$  kompleksa provedene su u toplom apsolutnom etanolu u kojem je otopljen europijev(III) nitrat heksahidrat i dopant. U još toplu otopinu dodan je

dibenzoilmetan, zatim i trietilamin, te je reakcijska smjesa ostavljena da kristalizira preko noći.

U slučaju piperina povećalo se vrijeme potrebno za potpuno taloženje  $\text{EuD}_4\text{TEA}$  iz otopine i nastali kristali su sitni. Ukoliko je kompleks dopiran s više od 1 mmol piperina kristali su krupniji i ljuskasti, što gasi triboluminescenciju.

Dimetil-metilfosfonat produžio je početak kristalizacije sa 2 sata na 2 dana, a sveukupno je kristalizacija trajala 5 dana i nastali kristali su krupniji. Kompleks je znatno osjetljiviji od nedopiranog, jednostavno dodirivanje kristala proizvodi jaku crvenu triboluminescenciju. Trietilfosfin-sulfid je također povećao vrijeme kristalizacije i nastali su sitni, svjetlucavi kristali.

Fluorescencijski spektri snimljeni su spektrometrom nakon pobude s LE diodom na 420 nm, niti jedan od dopanada nije pomaknuo emisijske maksimume nedopiranog  $\text{EuD}_4\text{TEA}$ . Karakterizacija triboluminescencije provedena je metodom padajuće kugle, a dobiveni triboluminescencijski emisijski spektri gotovo su identični.

$\text{EuD}_4\text{TEA}$  dopiran sa 0,0364 mmol piperina pokazuje 8,5 % veći triboluminescentni prinos svjetlosti, međutim to upada u pogrešku mjerenja te se prinos svjetlosti smanjuje se s dodatkom piperina. Za razliku od piperina autori su proveli samo po jednu sintezu za ostale dopande metilfosfonat i trietilfosfin-sulfid zbog toga što su imali ograničenu količinu tih spojeva. Dimetil metilfosfonatom dopirani  $\text{EuD}_4\text{TEA}$  pokazuje 55 % veći triboluminescentni prinos svjetlosti od nedopiranog. Trietilfosfin-sulfid gasi triboluminescenciju na 46 % ispod one od nedopiranog kompleksa. Oba spoja sadrže fosfor, dok trietilfosfin-sulfid sadrži i sumpor što može biti razlog gašenja triboluminescencije.

Autori zaključuju da niti jedan od dopanada nije povećao triboluminescentni prinos kao morfin, koji u stvarnosti nikada niti nije korišten kao dopand za  $\text{EuD}_4\text{TEA}$ . Jedino je dodatak

dimetil-metilfosfonata povećao prinos svjetlosti, međutim to nije detaljnije istraženo zbog ograničene količine autorima dostupnog dopanda.<sup>30</sup>

#### 2.4.6. Dopiranje samarijem

Dopiranje raznih optičkih materijala lantanoidima kako bi se poboljšala njihova svojstva česta je praksa. Najpoznatiji primjer je itrijev aluminijev garnet. Zavisno od dopanda može naći primjenu od lasera do fluorescentnih premaza u katodnim cijevima. Bhat i suradnici 2014. godine istražili su utjecaj dopiranja  $\text{EuD}_4\text{TEA}$  samarijem. Emisijski spektar samarija(III) je u crvenonaranđastom području drugačijem od europija(III) s velikim udjelom u infracrvenom na oko 650 nm. Dopiranje samarijem moglo bi potencijalno pomaknuti triboluminescencijski emisijski spektar ili pridonjeti dodatnim vrpčama u infracrvenom području zbog čega su se autori odlučili za ovo istraživanje. Za usporedbu priredili su i analogan kompleks samarija  $\text{SmD}_4\text{TEA}$  dopiran europijem.

Sinteza je provedena u vrijućem azeotropnom etanolu u koji je dodan europijev(III) nitrat heksahidrat i željena količina samarijevog(III) nitrata ( $x = 0-50\%$ ). Nakon što su soli otopljene dodan je dibenzoilmetan, zatim nakon 20 minuta hlađenja i trietilamin. Otopina je ostavljena da se ohladi i kristalizira na sobnoj temperaturi.

Čisti  $\text{EuD}_4\text{TEA}$  kristali svjetlucavi su i lagano žuto obojeni, a sa dodanim samarijem su tamnožuti i ne svjetlucaju. Analognim postupkom sintetiziran je i  $\text{SmD}_4\text{TEA}$  dopiran s europijem čiji su kristali slični dopiranom  $\text{EuD}_4\text{TEA}$ . Zanimljivo je da su svi uzorci koji sadrže samarij reagirali na magnetsko polje, odnosno bivali privučeni magnetom.

Karakterizacija triboluminescencije provedena je metodom padajuće kugle. Mjerenja su pokazala da dodatak samarija znatno gasi triboluminescenciju  $\text{EuD}_4\text{TEA}$ , a dodatak europija također smanjuje triboluminescentni prinos svjetlosti  $\text{SmD}_4\text{TEA}$  ali na nepredvidljiv način. Snimljeni spektri ukazali su da samarij nije promijenio emisijski spektar  $\text{EuD}_4\text{TEA}$ , međutim europijev maksimum na 613 nm jasno je vidljiv u  $\text{SmD}_4\text{TEA}$ . Dopiranje nije promijenilo vrijeme trajanja triboluminescencije.<sup>31</sup>

## 2.5. Trietilamonijevi tetrakis(dibenzoilmetanato)lantanidi(III) ( $\text{LnD}_4\text{TEA}$ )

Lantanidi su poznati po svojim optičkim svojstvima, ponajviše dugačkim životima luminescencije koji se kreću od mikrosekunda do milisekunda, zbog čega nalaze svoju primjenu u LE diodama, laserima i raznim osjetnicima. Kompleksiranjem lantanida s diketonatnim ili piridinskim ligandima povećava se kvantno iskorištenje i sprječava se gašenje luminescencije solvatacijom. Korištenjem pak kiralnih liganada kompleksi poprimaju svojstva kao što su cirkularno polarizirana luminescencija, feroelektričnost i triboluminescencija. Zbog izuzetno dobrih triboluminescentnih svojstava  $\text{EuD}_4\text{TEA}$  bilo je logično istražiti analogne komplekse ostalih lantanida(III). Fontenot i suradnici su 2013. godine objavili rad s rezultatima triboluminescentnih prinosa za cijelu seriju trietilamonijevih tetrakis(dibenzoilmetanato)lantanida(III).

Sintezu svakog od  $\text{LnD}_4\text{TEA}$  proveli su po vlastitom postupku za  $\text{EuD}_4\text{TEA}$  iz Ln nitrata koristeći bezvodni etanol kao otapalo, a nastale komplekse sušili su na zraku. Svi pripremljeni kompleksi stabilni su na zraku.

Tablica 4: Izgled reakcijskih smjesa, kompleksa i boja fluorescencije za  $\text{LnD}_4\text{TEA}$

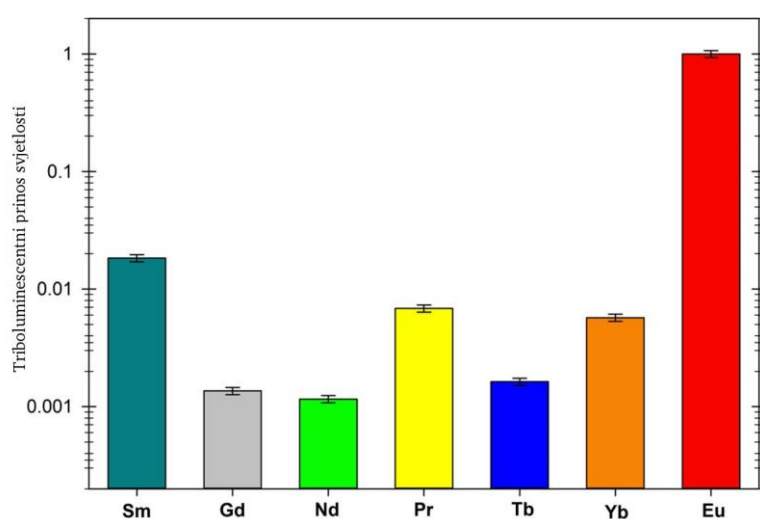
| Element | Izgled otopine nakon dodatka |                 |                | Boja i izgled kompleksa | Boja fluorescencije |
|---------|------------------------------|-----------------|----------------|-------------------------|---------------------|
|         | Ln nitrata                   | DBM             | TEA            |                         |                     |
| Eu      | Prozirno                     | Tamnožuto       | Tamnožuto      | Lagano žut, kristaličan | Žarko crvena        |
| Ho      | Ružičasto                    | Svjetlonarandž. | Tamnonarandž.  | Žut, pahuljast          | Ne fluorescira      |
| Dy      | Prozirno                     | Prozirno žuto   | Tamnožuto      | Žutozelen, kristaličan  | Zelena              |
| Er      | Svjetloruž.                  | Ljubičasto      | Tamnonarandž.  | Ljubičast, pahuljast    | Crvena              |
| Sm      | Prozirno                     | Prozirno žuto   | Tamnožuto      | Narandžast, pahuljast   | Crvena              |
| Nd      | Ljubičasto                   | Svjetlonarandž. | Narandžastosm. | Crvenoroza, pahuljast   | Zelena              |
| Gd      | Prozirno                     | Prozirno žuto   | Tamnožuto      | Žutonara., kristaličan  | Crvena              |
| Tb      | Prozirno                     | Prozirno žuto   | Tamnožuto      | Žut, kristaličan        | Zelena              |
| Pr      | Svjetlozel.                  | Žutozeleno      | Žutozeleno     | Zelen, pahuljast        | Ne fluorescira      |
| Yb      | Prozirno                     | Svjetložuto     | Tamnožuto      | Žut, u obliku niti      | Zelena              |
| La      | Prozirno                     | Svjetložuto     | Tamnožuto      | Lagano žut, kristaličan | Ne fluorescira      |
| Ce      | Prozirno                     | Tamnožuto       | Tamnocrveno    | Crn, kristaličan        | Ne fluorescira      |

U tablici 4 prikazana je promjena boje nakon dodatka svakog od reaktanta, izgled kompleksa te boja fluorescencije. Holmijev, cerijev i lantanov kompleks ne pokazuje fluorescenciju.



Reakcijska smjesa  $\text{EuD}_4\text{TEA}$  ostaje prozirna nakon dodatka europijevog(III) nitrata te prelazi u tamnožutu nakon dodatka dibenzoilmetana i trietilamina, a nastali kompleks je laganožute boje. To se znatno razlikuje od ostalih lantanida. Primjerice otopina holmijevog nitrata u etanolu ružičaste je boje, kada se doda dibenzoilmetan postaje svjetlonarandžasta, a trietilamin tamnonarandžasta.

Triboluminescentni prinos svjetlosti određivan je metodom padajuće kugle, a rezultati su prikazani na slici 6.



Slika 6: Triboluminescentni prinos svjetlosti  $\text{LnD}_4\text{TEA}$

Prinos svjetlosti za svaki kompleks normiran je na vrijednost izmjerenu za  $\text{EuD}_4\text{TEA}$ , a pogreška je procijenjena na 7 %. Ostali  $\text{LnD}_4\text{TEA}$  daju nekoliko redova veličine manji triboluminescentni prinos od  $\text{EuD}_4\text{TEA}$ . Najveći triboluminescentni prinos daje samarijev kompleks, svega 1,8 % od  $\text{EuD}_4\text{TEA}$ . Autori s dobrim razlogom zaključuju kako je potrebno još ispitivanja da bi se protumačili dobiveni rezultati.<sup>17</sup>

## 2.6. Kristalna struktura i triboluminescencija

Triboluminescencija je opažena kod ionskih kristala (natrijev klorid), molekularnih kristala (saharoza), uređenih mreža (kvarc, silicijev karbid) i amorfni polimera (polibutadien).

Triboluminescencija organskih spojeva koji nisu fluorescentni pojavljuje se kao UV-Vis emisija molekule dušika, karakteristična za električno pražnjenje u zraku. Većina takvih spojeva je kiralna, kristalizira u necentrosimetričnim prostornim grupama i pokazuje svojstva piezoelektričnosti. Predpostavlja se da deformacija prije loma kristala razdjeljuje naboje što uzrokuje da nakon loma novonastale površine kristala ostanu nabijene. Dokaz da je triboluminescencija električno pražnjenje u tim materijalima sugerira da je piezoelektričnost nužan i dovoljan uvjet za triboluminescenciju; međutim, postoji mnogo nefluorescentnih kiralnih organskih spojeva koji ne pokazuju triboluminescenciju.<sup>32</sup>

Molekule koje nisu kiralne mogu kristalizirati u centrosimetričnoj ili necentrosimetričnoj prostornoj grupi. Prema istraživanju Chandra i Zink od 48 triboluminescentnih nitrata i sulfata samo 30 je necentrosimetrično a samo 23 je piezoelektrično. U kristalografskoj bazi podataka (CSD) za 34 akiralna triboluminescentna spoja samo 22 kristalizira u necentrosimetričnoj prostornoj grupi. Necentrosimetričnost kristala stoga nije ni dovoljan ni nužan uvjet za triboluminescenciju. Ukoliko je spoj fluorescentan i triboluminescentan, njegov triboluminescencijski spektar odgovara fluorecencijskom spektru bez naznaka emisije molekule dušika. Nema dokaza da je za takve spojeve triboluminescencija električni fenomen.<sup>33</sup>

Sweeting je 1988. godine navela moguća objašnjenja loše korelacije između necentrosimetrične prostorne grupe i triboluminescencije. Kao glavni razlog navodi da prostorne grupe objavljene u literaturi mogu biti pogrešne ili su od drugog polimorfa koji nije triboluminescentan. Zanimljivo je da je pogrešku takve vrste napravila upravo Sweeting godinu ranije, prilikom određivanja kristalne strukture  $\text{EuD}_4\text{TEA}$ , gdje je kompleks pogrešno svrstala u centrosimetričnu prostornu grupu  $I2/a$ . Nadalje je navedeno da se u odsustvu makroskopske piezoelektričnosti razdjeljivanje naboja može dogoditi zbog lokalne nesimetrije u kristalu, koja je uzrokovana nepravilnosti u kristalnoj rešetci, strukturnim neredom ili nečistoćama. Ovo je potkrijepljeno činjenicama da nečistoće i jesu odgovorne za triboluminescenciju nekih tvari, n. pr. saharina. Zadnji navedeni razlog, koji je i najmanje

razjašnjen, jest da triboluminescencija možebitno ne treba razdjeljivanje naboja i električno pražnjenje, nego je pobuđena samom deformacijom materijala.<sup>10</sup>

## 2.7. Zaključak

Istražene su razne karakteristike triboluminescentnih spojeva poput  $\text{EuD}_4\text{TEA}$  i dana moguća objašnjenja triboluminescencije. Razvijene su razne aparature za karakterizaciju triboluminescencije, poput aparature s padajućom kuglom i aparature s kvarcnom metom. Sweeting i Rheingold su 1987. godine rješavanjem strukture kompleks svrstali u centrosimetričnu prostornu grupu  $I2/a$ . Cotton i suradnici 2001. godine pokazali su da je to pogrešno, te da kompleks spada u necentrosimetričnu prostornu grupu  $Ia$ . Fontenot i suradnici 2011. godine korištenjem europijevog(III) nitrata heksahidrata umjesto europijevog(III) klorida kao polaznog spoja u sintezi  $\text{EuD}_4\text{TEA}$  znatno poboljšali triboluminescentno iskorištenje svjetlosti. U istraživanju utjecaja otapala na triboluminescentna svojstva  $\text{EuD}_4\text{TEA}$  pronašli su da je aceton bolje otapalo za pripravu kompleksa te kristali dobiveni iz acetona daju veći triboluminescentni prinos svjetlosti. Nadalje, otkrili su da je triboluminescentni prinos svjetlosti  $\text{EuD}_4\text{TEA}$  vjerojatno proporcionalan srednoj efektivnoj površini kristala. Dopiranjem kompleksa organskim spojevima i samarijem nije došlo do značajnih poboljšanja triboluminescentnih svojstava. Preostali trietilamonijevi tetrakis-(dibenzoilmetanato)lantanidi(III) pokazali su za nekoliko redova veličine slabiji triboluminescentni prinos svjetlosti. Teorijska pozadina još uvijek nije potpuno razjašnjena, iako je ponuđeno nekoliko objašnjenja. Primjerice, triboluminescencija organskih spojeva koji nisu fluorescentni pojavljuje se kao UV-Vis emisija molekule dušika, karakteristična za električno pražnjenje u zraku koje je uzrokovano asimetričnom raspodjelom naboja nakon loma necentrosimetričnog kristala. Međutim pronađeno je da necentrosimetričnost kristala nije ni dovoljan ni nužan uvjet za triboluminescenciju.

## 2.8. Dodatak

### 2.8.1. Vrijeme fluorescencijskog raspada

Za većinu luminescentnih materijala smanjenje inteziteta svjetlosti nakon prestanka pobude može se opisati jednadžbom 1:

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

gdje je:

$I$  - intezitet svjetlosti fluorescencije, proizvoljne jedinice

$I_0$  - početni intezitet svjetlosti fluorescencije, proizvoljne jedinice

$t$  - vrijeme od prestanka pobude u sekundama

$\tau$  - fluorescencijsko vrijeme raspada u sekundama

Vrijeme potrebno za smanjenje inteziteta svjetlosti na  $1/e$  (36,8 %) svoje početne vrijednosti definira se kao fluorescencijsko vrijeme raspada. Luminescenciju možemo rastaviti na dvije skupine: fluorescenciju i fosforescenciju. Fosforescencija ima značajno duži životni vijek od fluorescencije, koji može varirati od 100 ms do nekoliko sekundi, dok kod fluorescencije varira od 1 ns do 10 ms. Fosforescencija je emisija svjetlosti koja se događa prilikom prijelaza iz tripletnog pobuđenog stanja u singletno osnovno stanje. Kako su prijelazi između stanja različitog multipliciteta zabranjeni fosforescencija traje znatno duže od fluorescencije, koja se pojavljuje prilikom prijelaza između stanja istog multipliciteta. Vrijeme raspada fluorescencije karakteristično je za svaki materijal zbog čega se može koristiti kao indikator triboluminescencije prilikom udaraca, ali s nekim ograničenjima. Materijali kao što je ZnS:Mn imaju višestruka vremena raspada fluorescencije zbog čega bi u tom slučaju jednadžba 1 bila ograničena na kraći vremenski interval.<sup>30</sup>

### 2.8.2. Aparatura s padajućom kuglom: građa i korištenje

#### Građa tornja

Toranj se sastavlja od 19 mm (3/4 ") visoke OSB ploče, 6 mm (1/4 ") visokog akrilnog stakla i PVC cijevi promjera 32 mm (1 1/4 "). Ispod akrilnog stakla montira se zrcalo pod kutem od

45° što u odsutnosti drugog detektora dozvoljava korisniku promatranje pokusa i snimanje kamerom.

#### *Izvođenje pokusa*

Hrpica praškastog uzorka raširi se u tanak sloj na akrilno staklo i postavi se oko središta cijevi. Čelična kuglica mase 130 g postavi se na iglu 1,1 m (42 ") iznad uzorka. Igla se izvuče i kuglica opada na uzorak. Nakon svakog pokusa cijev se rastavi, kuglica se očisti i uzorak se prerasporedi oko središta cijevi.

#### *Određivanje triboluminescentnog prinosa*

Fotodioda se montira ispod akrilnog stakla 2,25 cm (7/8 ") ispod uzorka. Linearno pojačalo širokog dinamičkog opsega (dobit se podesi na 200  $\mu$ A) povećava amplitudu signala koji se snima digitalnim osciloskopom. Za materijale triboluminescentnog prinosa sličnog  $\text{EuD}_4\text{TEA}$  osciloskop se mora podesiti na podjelu od po 2 ili 4 V. Nakon što se signal snimi analizira se prilagođenim LabVIEW programom koji integrira krivulju i izračunava vrijeme raspada za danu emisiju.

#### *Snimanje emisijskog spektra triboluminescencije*

Fotodioda se zamjeni optičkim raspršivačem (difuzorom) od 180° na koji se spoji optičko vlakno spektrometra te se spektar snima odgovarajućom programskom podrškom.<sup>22</sup>

## § 3. Literaturna vrela

1. P. B. O'Hara, W. St. Peter i C. Engelson, *Journal of Chemical Education* **82** (2005) 49–52.
2. C. N. Xu, T. Watanabe, M. Akiyama i X. G. Zheng, *Materials Research Bulletin* **34** (1999) 1491–1500.
3. V. P. Gribkovskii, *Luminescence of solids*, 1st ed., New York, 1988, str. 1–40.
4. A. D. McNaught i A. Wilkinson, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed., Oxford, 1997.
5. I. C. Sage i G. Bourhill, *Journal of Materials Chemistry* **11** (2001), 231–245.
6. I. C. Sage, R. Badcock, L. Humberstone, N. J. Geddes, M. Kemp i G. Bourhill, *Smart Materials and Structures* **8** (1999), 504–510.
7. N. J. Geddes, I. C. Sage, C. F. Rozelaar, I. R. Mason i H. Grant, *Manufacture of Triboluminescent Materials in Paper Products for Wrapping or Gift Papers*, UK patent WO2002062914, 2002.
8. A. J. Walton, *Advances in Physics* **26** (1977) 887–948.
9. B. P. Chandra i K. K. Shrivastava, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **39** (1978) 939–940.
10. L. Sweeting i A. L. Rheingold, *Journal of Physical Chemistry* **92** (1988) 5648–5655.
11. T. Dawson, *Coloration Technology* **126** (2010) 177–188.
12. <https://web.lemoyne.edu/giunta/bacon.html> (preuzeto 25. lipnja 2016. god.)
13. <http://www.gutenberg.org/files/14504/14504-h/14504-h.htm> (preuzeto 25. lipnja 2016. god.)
14. C. P. Keszthelyi i A. J. Bard, *Journal of The Electrochemical Society* **120** (1973) 1726–1729.
15. P. Jha i B. P. Chandra, *Journal of Luminescence* **29** (2014) 977–993.
16. <https://www.wired.com/2012/09/tribogenics/> (preuzeto 25. lipnja 2016. god.)
17. R. S. Fontenot, W. A. Hollerman, K. N. Bhat, S. W. Allison i M. D. Aggarwal, *Journal of Theoretical and Applied Physics* **7** (2013).
18. Y. Hasegawa, R. Hieda, K. Miyata, T. Nakagawa i T. Kawai, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011** (2011) 4978–4984.
19. R. G. Bulgakov, S. P. Kuleshov, A. N. Zuzlov i R. R. Vafin, *Russian Chemical Bulletin* **53** (2004) 2712–2714.
20. S. Balsamy, P. Natarajan, R. Vedalakshmi i S. Muralidharan, *Inorganic Chemistry* **53** (2014) 6054–6059.

21. J. Chen, Q. Zhang, F. Zheng, Z. Liu, S. Wang, A. Wu i G. Guo, *Dalton Transactions* **44** (2015) 3289–3294.
22. R. S. Fontenot, W. A. Hollerman, M. D. Aggarwal, K. N. Bhat i S. M. Goedeke, *Measurement* **45** (2012) 431–436.
23. B. P. Chandra i J. I. Zink, *Journal of Physical Chemistry* **86** (1982) 4138–4141.
24. L. Sweeting i A. L. Rheingold, *Journal of the American Chemical Society* **109** (1987) 2652–2658.
25. C. R. Hurt, N. McAvoy, S. Bjorklund i N. Filipescu, *Nature* **212** (1966) 179–180.
26. R. S. Fontenot, K. N. Bhat, W. A. Hollerman i M. D. Aggarwal, *Materials Today* **14** (2011) 292–293.
27. F. A. Cotton, L. M. Daniels i P. Huang, *Inorganic Chemistry Communications* **4** (2001) 319–321.
28. R. S. Fontenot, K. N. Bhat, W. A. Hollerman, M. D. Aggarwal i K. M. Nguyen, *CrystEngComm* **14** (2012) 1382–1386.
29. R. S. Fontenot, W. A. Hollerman, K. N. Bhat, M. D. Aggarwal, *Advanced Materials Letters* **4** (2013) 605–609.
30. R. S. Fontenot, W. A. Hollerman, K. N. Bhat, M. D. Aggarwal, *Journal of Luminescence* **132** (2012) 1812–1818.
31. K. N. Bhat, R. S. Fontenot, R. Surabhi, W. A. Hollerman, M. D. Aggarwal i T. R. Alapati, *Electronic Materials Letters* **10** (2014) 1149–1153.
32. B. P. Chandra i J. I. Zink, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **42** (1981) 529–532.
33. B. P. Chandra i J. I. Zink, *Inorganic Chemistry* **19** (1980) 3098–3102.