

以 $[\text{Eu}(\text{PBrBA})_3\text{phen}]$ 和 $[\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen}]$ 为探针的温敏漆制备及其性能对比

毕冠孙晶* 周晨* 于文生 王媛 唐娟

(长春理工大学化学与环境工程学院,吉林省光学材料与化学科技创新中心,长春 130022)

摘要: 以氧化铕(Eu_2O_3)、对氯苯甲酸(PCBA)、对溴苯甲酸(PBrBA)和菲咯啉(phen)为原料制备了菲咯啉对氯苯甲酸铕 $[\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen}]$ 、菲咯啉对溴苯甲酸铕 $[\text{Eu}(\text{PBrBA})_3\text{phen}]$ 两种探针分子,并将这2种探针分子掺杂在甲基丙烯酸甲酯(MMA)中,以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,制得 $\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen}/\text{PMMA}$ 和 $\text{Eu}(\text{PBrBA})_3\text{phen}/\text{PMMA}$ 温敏漆样品。利用红外光谱仪、扫描电子显微镜、紫外-可见分度光度计和荧光光谱仪对探针分子的组成结构、发光性能、形貌和温敏漆的温度敏感性进行了测试分析,研究了不同配体对探针分子发光性能和温敏漆性能的影响。结果表明, Eu^{3+} 分别与对氯苯甲酸(PCBA)和对溴苯甲酸(PBrBA)2种主配体配位,并且第二配体菲咯啉(phen)均参与了配位,成功合成了2种配合物。2种配合物均发出 Eu^{3+} 的特征荧光,其中以PBrBA为主配体的菲咯啉铕三元配合物具有更好的发光性能。此外,基于这2种探针分子制备的温敏漆在50~90℃范围内均具有温度猝灭性能,以 $\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen}$ 为探针制成的温敏漆温度敏感性更强。

关键词: 温敏漆;探针分子;聚合物;卤代苯甲酸;菲咯啉

中图分类号: O614.33 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)02-0203-06

DOI: 10.11862/CJIC.2019.029

Preparation and Properties of the Temperature Sensitive Paints $[\text{Eu}(\text{PBrBA})_3\text{phen}]$ and $[\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen}]$

BU Guan SUN Jing* ZHOU Chen YU Wen-Sheng WANG Yuan TANG Juan

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology,
Jilin Provincial Science and Technology Innovation Center of Optical Materials and Chemistry, Changchun 130022, China)

Abstract: Europiumsesquioxide (Eu_2O_3), parachlorobenzoic-acid (PCBA), parabromobenzoic acid (PBrBA) and *o*-phenanthroline (phen) were used as raw materials to synthesize two kinds of probe molecules $[\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen}]$ and $[\text{Eu}(\text{PBrBA})_3\text{phen}]$. And these two probe molecules were doped in the substrate of polymethyl methacrylate (MMA), benzoyl (BPO) peroxide as initiator, to prepare two kinds of temperature sensitive paints. The infrared spectrometer, ultraviolet spectrometer, scanning electron microscope and fluorescence spectrometer were utilized to analyze the structure, fluorescence properties, morphology and temperature sensitivity of the probes, respectively. Meanwhile the effects of different ligands on the fluorescence properties of the probe molecules and the relevant temperature sensitive paints were studied. The results showed that Eu^{3+} was coordinated with the main ligand of PCBA and PBrBA, respectively, and the second ligand phen was involved in the coordination, which confirms that two new complexes were synthesized. Both complexes emit characteristic fluorescence of Eu^{3+} , and the ternary complex of phenanthroline europium with PBrBA as the main ligand has better fluorescent properties. Furthermore, the temperature sensitive paints based on these two probes both had temperature-quenching performance in a range of 50~90 °C, and the temperature sensitive paint doped with $[\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen}]$ had better temperature sensitivity.

Keywords: temperature sensitive paint; fluorescent probes; polymers; halogenated benzoic acid; *o*-phenanthroline

收稿日期:2018-08-21。收修改稿日期:2018-11-16。

*通信联系人。E-mail:sj-cust@126.com,59982153@qq.com

0 引言

在现代科技生产中,越来越多的高端制造技术需要精确的温度测量作为条件支持^[1-3]。然而传统的测温技术难以实现大面积的固体场及高速运动物体的测温,温敏漆技术作为当前唯一的一种非接触式、连续地、全方位的测温技术,为测量复杂的高速运动(转动)温度场提供了可能^[4-7]。作为一种感温涂料,温敏漆具有灵敏度高、测量误差小、便于使用等优点,目前已被某些发达国家应用于国防工业领域,而我国的温敏漆研究还处于起步阶段,和国外已成型的科研成果还有一定差距,因此研制高性能的温敏涂料对于我国国防事业的发展具有重要意义。温敏漆主要由两部分组成,分别是发光探针和聚合物基质,发光探针作为光学传感器,用以测量物体表面温度变化,是温敏漆测温的核心。所以,研发价格低廉,温度敏感性更好的发光探针,成为温敏漆研究的重点,而卤代苯甲酸因其大共轭平面及高刚性结构,与稀土离子形成的配合物结构稳定,发光强度高,成为发光探针分子的优选^[8-11]。所以,为了提升温敏漆的性能,首次尝试利用不同种类的卤代苯甲酸(PBrBA与PCBA)作为主配体,菲咯啉作为第二配体,制备了2种不同配体的菲咯啉铕配合物作为发光探针分子,并采用扫描电镜、红外光谱分析、紫外光谱分析、荧光光谱分析等一系列手段对探针分子的发光特性及其相应的温敏漆性能进行分析,希望制备出性能更加优越的温敏漆,同时为其他芳香羧酸类配合物应用于温敏漆研究奠定研究基础。

1 实验部分

1.1 表征方法

采用美国 BIO-RAD 公司 FTS135 型傅里叶变换红外光谱仪测量进行红外光谱测试,KBr 压片法,分辨率为 4 cm^{-1} ,测量范围 $400\sim4000\text{ cm}^{-1}$ 。采用上海元析仪器有限公司的 UVmini1240 型紫外-可见分光光度计测量探针分子和配体的紫外吸收波段。采用日本日立公司 F-7000 型荧光光谱仪测量探针分子和温敏漆的荧光光谱,测试条件均为电压 500 V,扫描速度 $240\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$,狭缝宽度 5.0 nm。采用日本电子的 JSM-7610F 场发射扫描电子显微镜对探针分子的微观形貌进行观察,工作电压为 10.0 kV。

1.2 原料及制备

实验所用原料为 Eu_2O_3 (99.99 %)、PCBA (分析纯)、PBrBA(分析纯)、phen(分析纯)、MMA(分析纯)、BPO(化学纯)。根据总稀土、卤代苯甲酸配体和 phen 的物质的量之比为 1:3:1 的配比在乙醇溶液体系中进行反应。

$\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen}/\text{PMMA}$ 温敏漆的制备:将 0.176 g Eu_2O_3 溶于 2 mL 浓度为 5%(*w/w*)的稀盐酸中,加热蒸发至表面出现结晶,停止加热,利用余温使剩余溶剂挥发,制得 0.258 g 结晶 EuCl_3 。之后将 0.258 g 结晶 EuCl_3 、0.235 g 对氯苯甲酸和 0.099 g 菲咯啉分别溶于乙醇并将三者混合,混合溶液用氨水调节 pH 值至 7~8,搅拌反应 4~5 h 获得白色沉淀,静置 24 h 后过滤、干燥,得到 0.76 g 荧光探针分子 $\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen}$ (产率 70.23%)。而后取 0.05 g 探针分子与 15 mL 甲基丙烯酸甲酯和 0.07 g 引发剂 BPO 混合,加热搅拌至溶液粘稠状,倒入模具。之后将其放置在恒温干燥箱,在 80 °C 的条件下恒温 4 h 即可得到所要的温敏漆样品。利用同样的方法制备 $\text{Eu}(\text{PBrBA})_3\text{phen}/\text{PMMA}$ 温敏漆样品。温敏漆样品的制备流程如图 1 所示。

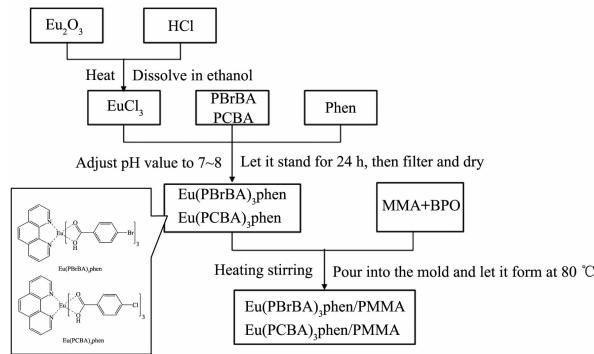


图 1 温敏漆样品的制备流程图

Fig.1 Flow chart of preparation of temperature-sensitive paint samples

2 结果与讨论

2.1 探针分子红外光谱分析

图 2(a,b)为 $\text{Eu}(\text{PBrBA})_3\text{phen}$ 探针分子、PBrBA 和 phen 的红外光谱图及 $\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen}$ 探针分子、PCBA 和 phen 的红外光谱图。从图 2a 中可以看出, $\text{Eu}(\text{PBrBA})_3\text{phen}$ 探针分子和 $\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen}$ 探针分子的红外光谱图明显不同于配体的红外光谱。图 2(a,b)中, $\text{Eu}(\text{PBrBA})_3\text{phen}$ 和 $\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen}$ 三元配合物分别在 3444 和 3397 cm^{-1} 处存在宽吸收峰,

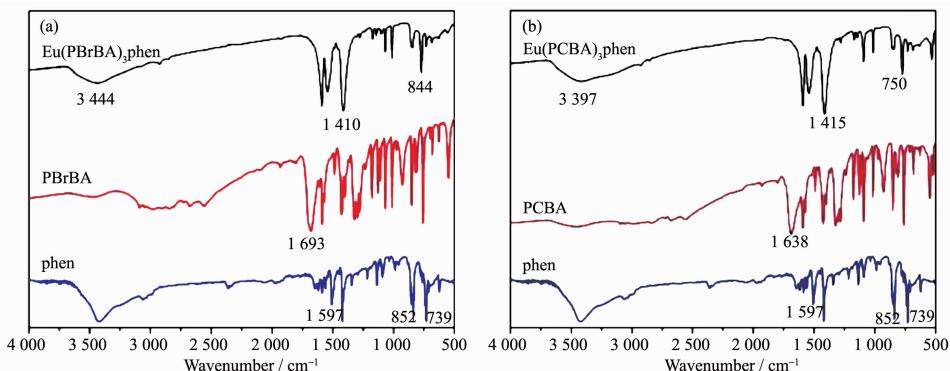


图 2 $\text{Eu}(\text{PBrBA})_3\text{phen}$ 探针分子、PBrBA 和 Phen 的红外光谱图 (a); $\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen}$ 探针分子、PCBA 和 Phen 的红外光谱图 (b)

Fig.2 Infrared spectra spectra of probe molecules of $\text{Eu}(\text{PBrBA})_3\text{phen}$, PBrBA and Phen (a); Infrared spectra spectra of probe molecules of $\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen}$, PCBA and Phen (b)

证明有结晶水存在。PBrBA 和 PCBA 配体在 1693 和 1638 cm^{-1} 处羧羰基(C=O)吸收峰在形成配合物后消失, 分别在 1410 和 1415 cm^{-1} 处出现羧酸根($-\text{COOH}^-$)反对称吸收峰, 说明羧基的氧原子与 Eu^{3+} 配位, 配体 phen 在 1597 cm^{-1} 处 C=N 伸缩振动吸收峰发生红移, 852 和 739 cm^{-1} 处 C-H 面外弯曲振动吸收峰分别至 844 和 750 cm^{-1} 处, 说明 phen 的氮

原子参与了配位^[12]。

2.2 探针分子扫描电镜观察

图 3 为 $\text{Eu}(\text{PBrBA})_3\text{phen}$ 和 $\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen}$ 探针分子的扫描电镜照片。图 3(a)表明 $\text{Eu}(\text{PBrBA})_3\text{phen}$ 探针分子呈絮状, 且粒子分散均匀。图 3(b)表明 $\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen}$ 探针分子呈鳞片的层状结构。

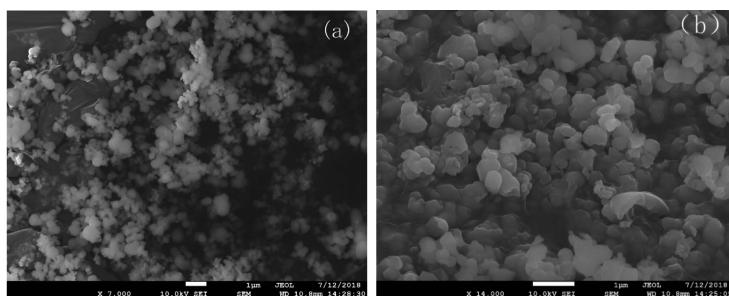


图 3 $\text{Eu}(\text{PBrBA})_3\text{phen}$ (a) 和 $\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen}$ (b) 探针分子的扫描电镜照片

Fig.3 SEM images of probe molecules of $\text{Eu}(\text{PBrBA})_3\text{phen}$ (a) and $\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen}$ (b)

2.3 探针分子紫外吸收光谱分析

图 4 为 $\text{Eu}(\text{PBrBA})_3\text{phen}$ 和 $\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen}$ 探针分子的紫外吸收光谱图。2 种探针分子在 $200\sim300 \text{ nm}$ 范围内均有较强的吸收, 且峰形基本相似, 证明 2 种配体从基态到激发态能级差相似, 其对应配体中 $\pi-\pi^*$ 跃迁。同时, 可以确定温敏漆合适的激发波长区段在 $200\sim300 \text{ nm}$ 之间。

2.4 $\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen}$ 和 $\text{Eu}(\text{PBrBA})_3\text{phen}$ 荧光探针的元素分析

元素分析使用 Perkin-Elmer 240C 元素分析仪进行测试分析, $\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen}$ 和 $\text{Eu}(\text{PBrBA})_3\text{phen}$ 荧光探针的 C,H,N,O,Eu 质量百分含量分析的结果见表 1。由红外光谱分析数据可以推测出已成功合成出目标配合物, 所以可以推测出配合物的组成

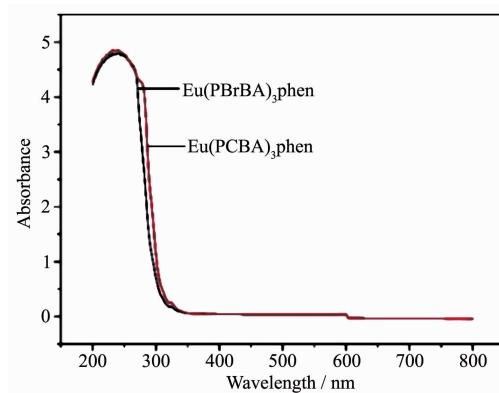


图 4 $\text{Eu}(\text{PBrBA})_3\text{phen}$ 和 $\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen}$ 探针分子的紫外光谱对比图

Fig.4 Ultraviolet-visible absorption spectra of probe molecules of $\text{Eu}(\text{PBrBA})_3\text{phen}$ and $\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen}$

表1 Eu(PCBA)₃phen 和 Eu(PBrBA)₃phen 荧光探针的元素分析数据Table 1 Elemental analysis of Eu(PCBA)₃phen and Eu(PBrBA)₃phen fluorescent probe

Fluorescent probe	Content / % (w/w)				
	C	H	N	O	Eu
Eu(PCBA) ₃ phen	49.552(49.855)	2.853(2.868)	3.476(3.492)	12.154(12.251)	19.356(19.623)
Eu(PBrBA) ₃ phen	42.31(42.27)	2.492(2.432)	2.983(2.964)	11.432(11.513)	18.012(18.235)

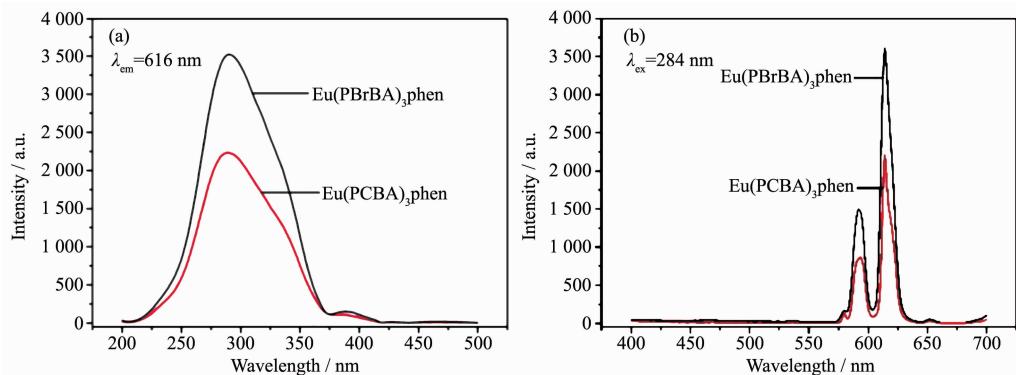
Data in brackets are theoretical values

与化学式 Eu(PCBA)₃phen (PCBA: C₇H₅ClO₂; Phen: C₁₂H₈N₂) 和 Eu(PBrBA)₃phen (PBrBA: C₇H₅BrO₂; Phen: C₁₂H₈N₂) 基本相符。

2.5 探针分子荧光光谱分析

图 5(a)为 Eu(PBrBA)₃phen 和 Eu(PCBA)₃phen 探针分子的激发光谱对比图, 可以看出 Eu(PBrBA)₃phen 探针分子的激发峰强度明显强于 Eu(PCBA)₃phen 探针分子。图 5(b)为两者的荧光发射光谱对比图。在 284 nm 的波长的激发下, 可以看出 2 种探针分子均符合 Eu³⁺的特征发射, 其中 616 nm 处最强的发射峰对应的是 Eu³⁺的 ⁵D₀→⁷F₂ 能级跃迁, 593 nm 处存在的次强峰对应的是 Eu³⁺的 ⁵D₀→⁷F₁ 能级跃迁, 而最弱发射峰则于 580 nm, 对应的是 Eu³⁺的 ⁵D₀→⁷F₀ 能级跃迁。且由图可知 Eu(PBrBA)₃phen 的荧光强度明显大于 Eu(PCBA)₃phen 的荧光强度, 可见若是中心离子相同, 当第一配体不同, 第二配体

相同时, 荧光强度会有明显区别。卤代苯甲酸衍生物作为第一配体, 在羧基对位具有吸电子基团, 因此会降低体系的电子云密度, 使共轭度降低, 配位能力减弱, 由于-Br 的吸电子能力弱于-Cl, 因此-Br 对体系的影响较小。而且, 荧光强度出现明显差异的原因是由稀土离子激发态能级与配体三重态能级的匹配程度不同造成的, 稀土离子的激发态能级(振动能级)与配体的三重态能级(T_1)的差值一般在 2 000~4 500 cm⁻¹ 范围内最佳, 能级匹配较好的能发射出较强的荧光。PBrBA 的三重态能级与 Eu³⁺能级差在合适的范围内, 所以具有较高的能量传递。与此同时配体发生有效的系间窜跃的条件是其三重态(T_1)与激发单重态(S_1)的能量差大于 5 000 cm⁻¹, 当能量差值越大时系间窜跃越容易发生^[12]。综上所述, 2 种探针分子中 PBrBA 为第一配体时, 配位能力较强, 发光性能更优越。

图 5 Eu(PBrBA)₃phen 和 Eu(PCBA)₃phen 探针分子的激发光谱 (a) 和发射光谱 (b)Fig.5 Excitation spectra (a) and emission spectra (b) of probe molecules of Eu(PBrBA)₃phen and Eu(PCBA)₃phen

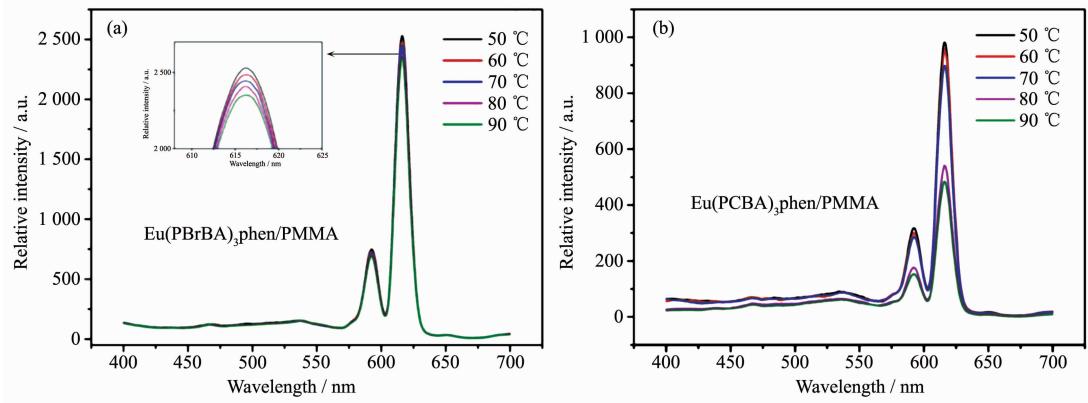
2.6 温敏漆的温度猝灭性能分析

图 6 是 Eu(PBrBA)₃phen/PMMA 和 Eu(PCBA)₃phen/PMMA 温敏漆在 50~90 °C 下的荧光发射光谱。2 种温敏漆在 50~90 °C 条件下, 荧光强度会随着温度升高减弱, 这是由于随着温度的升高, 温敏漆中原本处于激发态的荧光探针分子发生无辐射跃迁的概率增加, 抑制了其发生辐射跃迁回到基态从而释放荧光的过程, 因而导致了温敏漆的荧光猝灭。

在 60~90 °C 范围内, Eu(PCBA)₃phen/PMMA 的荧光强度比 Eu(PBrBA)₃phen/PMMA 减弱得更明显, 这是由于其具有更好的测温灵敏度, 测温灵敏度越大, 则该温度范围内的测温精确度越好。

在一定的温度范围内, 温敏漆的光物理原理可近似公式:

$$\ln \frac{I_T}{I_{T_{ref}}} = \frac{E_{nr}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \quad (1)$$

图 6 $\text{Eu}(\text{PBrBA})_3\text{phen}/\text{PMMA}$ (a) 和 $\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen}/\text{PMMA}$ (b) 温敏漆在不同温度下的发射光谱图Fig.6 Emission spectra of temperature sensitive paint of $\text{Eu}(\text{PBrBA})_3\text{phen}/\text{PMMA}$ (a) and $\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen}/\text{PMMA}$ (b) at different temperatures

公式中 E_{nr} 为非激发过程的活化能, R 为摩尔气体常数, T_{ref} 为热力学参考温度, $I_{T_{\text{ref}}}$ 为热力学参考温度下温敏漆的荧光强度, I_T 为当前温度下温敏漆的荧光强度。由公式(1)可知, 随着温度(T)的升高, 温敏漆的荧光强度(I)逐渐降低。为了更直观的体现荧光强度和温度的关系, 可对公式(1)进行变形, 具体过程如下:

$$\frac{I_T}{I_{T_{\text{ref}}}} = e^{-\frac{E_{\text{nr}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right)} \quad (2)$$

$$\frac{I_T}{I_{T_{\text{ref}}}} = \frac{e^{-\frac{E_{\text{nr}}}{R} \frac{1}{T}}}{e^{-\frac{E_{\text{nr}}}{R} \frac{1}{T_{\text{ref}}}}} \quad (3)$$

$$I_T = \frac{I_{T_{\text{ref}}}}{\frac{e^{-\frac{E_{\text{nr}}}{R} \frac{1}{T_{\text{ref}}}}}{e^{-\frac{E_{\text{nr}}}{R} \frac{1}{T}}}} \quad (4)$$

令 $A = \frac{I_{T_{\text{ref}}}}{\frac{e^{-\frac{E_{\text{nr}}}{R} \frac{1}{T_{\text{ref}}}}}{e^{-\frac{E_{\text{nr}}}{R} \frac{1}{T}}}}$, $B = \frac{E_{\text{nr}}}{R}$, 由于 $R, T_{\text{ref}}, E_{\text{nr}}$ 均为常数, 所以

A, B 为常数。因此温敏漆在某温度下的荧光强度 I_T 与温度 T 呈幂函数关系, 即:

$$I_T = A \left(e^{-\frac{1}{T}} \right)^B \quad (5)$$

因此一定的温度范围内该公式具有一定参考价值, 可以根据荧光强度来计算被测物体的温度。

温敏漆的相对荧光强度变化率及测温灵敏度可由公式(6)和(7)计算:

$$\text{Change rate} = \frac{I_1 - I_2}{I_1} \times 100\% \quad (6)$$

$$\text{Sensitivity} = \frac{\ln I_1 - \ln I_2}{\Delta T} \quad (7)$$

其中 I_1 为温敏漆于温度 T_1 的相对荧光强度, I_2 是温敏漆于温度 T_2 的相对荧光强度, ΔT 为温度差。根据公式(6)和(7)可以计算出温敏漆在 50~90 °C 温度区间内的荧光强度变化率和测温灵敏度, 相关数据列于表 2。

表 2 表明 2 种温敏漆在 50~90 °C 的温度范围内, 其荧光强度均随温度改变而发生变化。在 50~60 °C 区间内 $\text{Eu}(\text{PBrBA})_3\text{phen}/\text{PMMA}$ 的荧光强度变化率与测温灵敏度略优于 $\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen}/\text{PMMA}$, 而在 60~90 °C 区间内 $\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen}/\text{PMMA}$ 的测温灵敏度和荧光强度变化率均好于 $\text{Eu}(\text{PBrBA})_3\text{phen}/\text{PMMA}$, 且在 70~80 °C 区间内 $\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen}/\text{PMMA}$ 温敏漆的测温灵敏度和荧光变化率具有明显优势。在 80~90 °C 区间内的测温灵敏度和荧光变化率反而下降, 这是由于在低温区时, 温度升高使粒子碰撞频率增加, 导致荧光猝灭程度加大, 从而使其灵敏度增加。但在高温区, 随着温度的升高, 粒

表 2 温敏漆荧光强度变化率和测温灵敏度

Table 2 Change rate of fluorescence intensity and the temperature sensitivity of temperature sensitive paints

Sample	50~60 °C		60~70 °C		70~80 °C		80~90 °C	
	Change rate / %	Sensitivity / K ⁻¹	Change rate / %	Sensitivity / K ⁻¹	Change rate / %	Sensitivity	Change rate / %	Sensitivity / K ⁻¹
$\text{Eu}(\text{PBrBA})_3\text{phen}/\text{PMMA}$	2.29	0.002 3	2.05	0.002 1	1.85	0.001 9	1.93	0.002 0
$\text{Eu}(\text{PCBA})_3\text{phen}/\text{PMMA}$	1.19	0.001 9	4.56	0.004 7	39.71	0.050 6	10.70	0.011 9

子分散增强, 相对碰撞频率减小, 所以荧光猝灭程度随着温度的升高而减小。因此温敏漆的测温灵敏度有最佳温度区间。但从总体上来看, 在 60~90 ℃, Eu(PCBA)₃Phen/PMMA 的测温灵敏度和荧光强度变化率均好于 Eu(PBrBA)₃Phen/PMMA。

3 结 论

以 2 种卤代苯甲酸为配体, 制备了不同第二配体菲咯啉铕配合物探针分子, 并以 PMMA 为聚合基质制备了 2 种温敏漆。通过对探针分子的结构、面貌、发光性能和温敏漆的温度猝灭性能测试及分析可知, 在 2 种卤代苯甲酸菲咯啉铕三元配合物 Eu(PBrBA)₃Phen 和 Eu(PCBA)₃Phen 中, Eu(PBrBA)₃Phen 具有更好的荧光发射强度。所制备的 2 种温敏漆 Eu(PBrBA)₃Phen/PMMA 和 Eu(PCBA)₃Phen/PMMA 在 50~90 ℃范围内均具有温度猝灭性能, 其中 Eu(PCBA)₃Phen/PMMA 温敏漆在 60~90 ℃具有更好的温敏特性, 因此其在该温度范围内是一种较为理想的温敏漆。

参考文献:

- [1] Ruyten W M. *Rev. Sci. Instrum.*, **1997**, *68*(9):3452-3457
- [2] Wang J F, Zhang D H, Liu X, et al. *J. Chem. Eng. Data*, **2010**, *55*(12):5608-5613
- [3] SUN Meng-Ting(孙梦婷), LU Si-Yu(陆思宇), SUN Jing(孙晶), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2017**, *33*(7):1217-1222
- [4] Cattafesta III L N, Iyer V, Masad J A, et al. *AIAA J.*, **1995**, *33*(11):2032-2037
- [5] ZHANG Min(张敏), SUN Jing(孙晶), LIU Hui-Min(刘慧敏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2016**, *32*(3):421-426
- [6] ZENG Xue-Jun(曾学军), LI Ming(李明), LIU Tai-Kui(刘太奎), et al. *Acta Aerodynamica Sinica(空气动力学学报)*, **2004**, *22*(4):494-498
- [7] DAI Jing-Min(戴景民). *Techniques of Automation and Application(自动化技术与应用)*, **2004**, *23*(3):11-16
- [8] WU Sheng-Nan(吴胜男), CHEN Yong-Jie(陈永杰), XING Zhen-Fang(邢贞方), et al. *Acta Optica Sinica(光学学报)*, **2015**, *35*(1):305-312
- [9] LU Si-Yu(陆思宇), LIU Xu-Ri(刘旭日), BI Guan(毕冠), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2018**(4):683-688
- [10] Fey U, Engler R H, Egami Y, et al. *20th International Congress on Instrumentation in Aerospace Simulation Facilities*. Gottingen:[s.n.], **2003**:77-88
- [11] Whan R E, Crosby G A, et al. *J. Mol. Spectrosc.*, **1962**, *8*(1):315-327
- [12] SONG Ya-Jiao(宋亚娇), SUN Jing(孙晶), ZHU Peng(朱鹏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2013**, *29*(6):1171-1175
- [13] Latva M, Takalo H, Mukkala V M, et al. *J. Lumin.*, **1997**, *75*(2):149-169