

09

Люминесценция ионов Tb^{3+} и Gd^{3+} при сонолизе в режиме движущегося одиночного пузырька в водных растворах $TbCl_3$ и $GdCl_3$

© Г.Л. Шарипов, А.М. Абдрахманов, Б.М. Гареев

Институт нефтехимии и катализа РАН,
450075 Уфа, Россия
e-mail: glus@anrb.ru

(Поступило в Редакцию 8 июня 2012 г.)

Зарегистрированы полосы люминесценции ионов Tb^{3+} и Gd^{3+} при сонолизе в режиме движущегося одиночного пузырька в водных растворах солей $TbCl_3$ и $GdCl_3$ с концентрацией 1–2 mol/l. Факторами, способствующими сонолюминесценции металла, являются насыщение аргоном, низкая температура раствора ($-5^\circ C$) и высокая концентрация солей. Сравнением с характеристиками ранее изученной сонолюминесценции ионов лантанидов в режимах многопузырькового сонолиза и одиночного сонолиза без движения пузырька показано, что электронное возбуждение ионов металлов в исследуемом случае связано с трансляционными перемещениями пузырька. Полученные результаты доказывают справедливость сонохимической модели инъекции микрокапель, объясняющей попадание нелетучих солей в кавитационные пузырьки как следствие их деформаций при интенсивных перемещениях.

Введение

При одиночной сонолюминесценции (ОПСЛ) регулярные вспышки света возникают во время быстрых сжатий газового пузырька в жидкостях под действием ультразвукового поля. В чистой воде пузырек, изменяющий объем в соответствии с частотой колебаний ультразвука, закручивается в центре емкости и практически неподвижен [1]. Однако в некоторых других жидкостях и растворах он может совершать небольшие перемещения около положения равновесия. Этот тип ОПСЛ получил в литературе наименование moving-SBSL (M-SBSL), т.е. ОПСЛ в режиме движения (ОПСЛ-РД). Данный режим описан для одиночного пузырька в ряде органических жидкостей [2] и растворах неорганических кислот [3]. Согласно модели инъекции микрокапель [4], в связи с нарушениями сферической формы пузырька при трансляционных перемещениях внутрь него могут попадать нелетучие соединения, в частности соли металлов. Так, появление спектральной D-линии атомарного натрия при ОПСЛ-РД зарегистрировано для растворов солей Na в H_2SO_4 и H_3PO_4 [3]. Люминесценция атома металла при ОПСЛ-РД недавно показана и для водных растворов NaCl [5]. В то же время, если пузырек остается неподвижным при колебаниях и сферически симметричным, линия натрия не наблюдается [4]. Эти данные стали весомыми аргументами в пользу справедливости модели инъекции микрокапель и противомодели горячей оболочки [6,7], объясняющей испарение нелетучих солей в пузырек сильным прогревом тонкого (порядка 100 nm) слоя раствора, прилегающего к пузырьку.

Наряду с изложенными результатами по сонолюминесценции солей щелочных металлов проверка двух моделей сонохимии нелетучих соединений начата и на примере солей других металлов — лантанидов (Ln).

Сравнительно недавно для водных растворов $LnCl_3$ была обнаружена многопузырьковая сонолюминесценция (МСЛ) [8], во время которой пузырьки интенсивно перемещаются по объему жидкости, а следовательно, подвергаются деформациям. Показано, что, как и для давно известной МСЛ атомов щелочных металлов [9], электронное возбуждение ионов Ln^{3+} связано с попаданием металла в пузырьки. Однако в отличие от щелочных металлов ионы и атомы которых не люминесцируют в растворе, ионы лантанидов кроме люминесценции, связанной с возбуждением в пузырьках, способны также к сонофотолюминесценции (СФЛ), т.е. переизлучению свечения, испускаемого из пузырьков газообразными продуктами сонолиза растворителя. Как оказалось, классическая (без движений и нарушений формы пузырька) ОПСЛ Ln^{3+} в растворах хлоридов лантанидов обусловлена только СФЛ [10], что еще раз подтвердило несостоятельность модели горячей оболочки. Настоящая работа посвящена изучению ОПСЛ-РД двух ионов — Gd^{3+} и Tb^{3+} с целью дальнейшей проверки адекватности моделей сонохимии нелетучих соединений и выявления механизмов электронного возбуждения ионов лантанидов при сонолизе.

Экспериментальная часть

Для получения ОПСЛ и ОПСЛ-РД применяли экспериментальное оборудование, аналогичное описанному в литературе [11]. Использовали сферические колбы из стекла диаметром от 55 до 65 mm. Стоячая ультразвуковая волна возбуждалась кольцевыми пьезокерамическими преобразователями ЦТБС-8 фирмы „Элпа“ $20 \times 8 \times 4$ mm, оппозитно приклеенными к стенкам колбы эпоксидным клеем. Для приготовления раство-

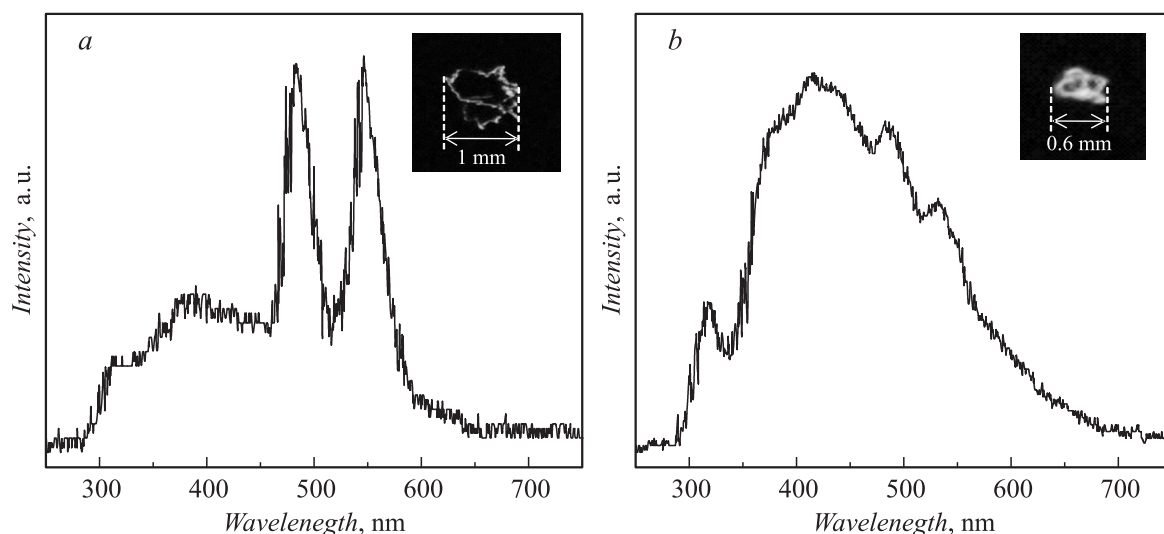


Рис. 1. Спектры свечения и фотографии траектории движения „зеленого“ пузырька в водном растворе $TbCl_3$ концентрацией 2 mol/l при частоте 28.5 kHz. Экспозиция 1/10 s, $T = -5^\circ C$; *a* — раствор насыщен Ar; *b* — дегазированный раствор.

ров использовалась бидистиллированная вода и соли $TbCl_3 \cdot 6(H_2O)$, $GdCl_3 \cdot 6(H_2O)$ фирмы „Ланхит“ чистоты 99.99% по лантаниду. Вся аппаратура и техника экспериментов подробно описаны в работе [5].

Результаты и обсуждение

Авторами были получены фотографии траектории и спектры свечения движущегося одиночного пузырька в растворах $TbCl_3$ с концентрацией 1–2 mol/l при температурах раствора от 0 до $-5^\circ C$. С понижением температуры раствора интенсивность свечения росла, кроме того, было замечено, что наряду с этим становится возможным получение окраски пузырька, соответствующей цвету излучения возбужденных ионов Tb^{3+} . На рис. 1, *a* приведена, например, фотография траектории движения пузырька в растворе 2 mol/l, насыщенном аргоном. На снимке указан также характерный размер области движения пузырька по линии диаметра между пьезопреобразователями. Спектр ОПСЛ-РД этого пузырька состоит из относительно малоинтенсивного континуума свечения воды, на который налагаются характерные интенсивные полосы излучения тербия с максимумами при 488 и 545 nm, обеспечивающие зеленую окраску. В случае дегазированного раствора пузырек обладает бело-голубой окраской (рис. 1, *b*), обусловленной более интенсивным континуумом. В спектре свечения полосы тербия также заметны, однако они малоинтенсивны. В области около 360 nm на обоих спектрах заметен также характерный провал (более выраженный на спектре рис. 1, *b* в связи с высокой интенсивностью континуума), ведущий к формированию небольшого ложного коротковолнового максимума. Данный провал обусловлен заметным поглощением ионами Tb^{3+} в объеме раствора свечения континуума, испускаемого из пузырька, так как

при высокой (2 mol/l) концентрации тербия и толщине слоя раствора (радиус колбы около 3 см) оптическая плотность в интервале 340–380 nm достигает значений 0.5–0.6 (в этой области спектра поглощения раствора хлорида тербия существует ряд близко расположенных максимумов [12]). Надо заметить также, что в области менее 300 nm раствор тербия обладает еще большей оптической плотностью, обеспечивая практически полное поглощение континуума и его резкую коротковолновую границу.

Известно, что при классической ОПСЛ спектр свечения в воде обусловлен фактически излучением абсолютно черного тела с температурой порядка $10^4 K$, и континуум имеет высокую интенсивность свечения именно в коротковолновой области [1,11]. Специальные исследования спектров континуума при ОПСЛ-РД и соответствия его излучению абсолютно черного тела не проводились. Однако, учитывая высокое подобие полученных авторами спектров классической ОПСЛ воды в стеклянных кюветах (также с резкой границей ниже 300 nm) и ОПСЛ-РД растворов тербия, а также достаточно высокий квантовый выход фотолюминесценции акваионов Tb^{3+} (около 0.1 [12]), можно с высокой степенью достоверности утверждать, что в эксперименте, представленном на рис. 1, *b*, малоинтенсивные полосы тербия объясняются СФЛ, т.е. переизлучением поглощенной в объеме раствора коротковолновой части континуума. Как уже отмечалось, к СФЛ было отнесено и свечение при ОПСЛ в растворах тербия с неподвижным пузырьком (при концентрациях $TbCl_3$ до 0.5 mol/l, без насыщения раствора аргоном) [10].

На первый взгляд результат на рис. 1, *b* противоречит ранее сделанным выводам [3,10] о необходимости трансляционного перемещения пузырька для реализации возможности проникновения в него нелетучей соли с

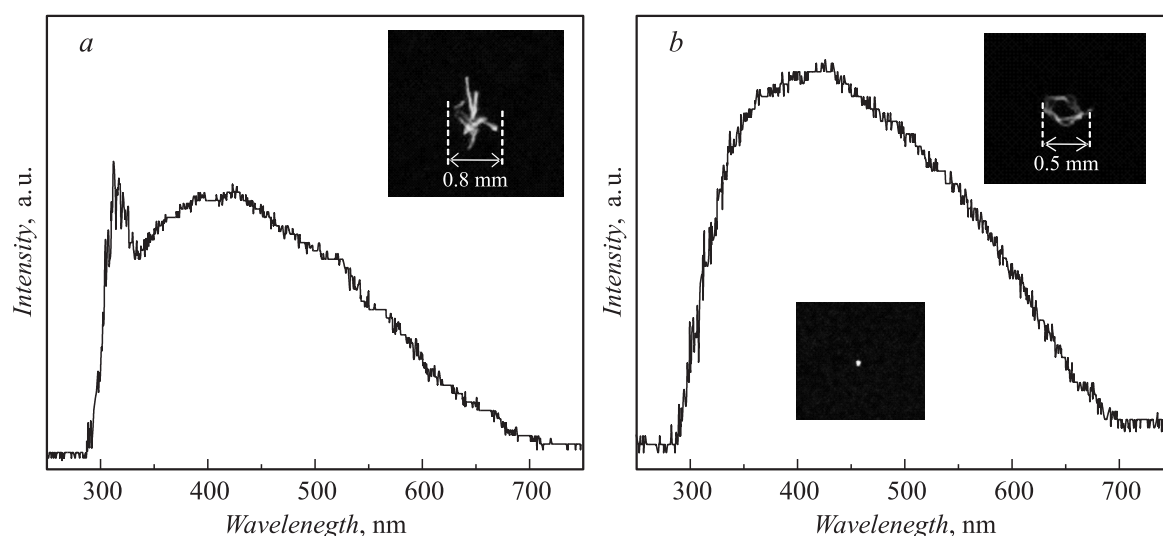


Рис. 2. Спектры свечения и фотографии траектории движения „синего“ пузырька в водном растворе $GdCl_3$ концентрации 1 mol/l при частоте 27.1 kHz. Экспозиция 1/10 s, $T = -5^\circ C$; *a* — раствор насыщен Ar; *b* — дегазированный раствор (неподвижный пузырек), раствор насыщен аргоном (движущийся пузырек).

последующим возбуждением атома или иона металла. Однако, как это уже отмечалось при исследовании ОПСЛ-РД растворов NaCl [5], большое значение имеет не только фактор перемещения сам по себе, но и характер движения пузырька. По-видимому, при достаточно плавном движении по траектории, близкой к эллипсоидной или спиралевидной форме, которая зарегистрирована на рис. 1, *b*, деформации поверхности пузырька незначительны и не приводят к формированию микроструй раствора, проникающих в объем пузырька. Если же, как видно из рис. 1, *a*, траектория приобретает вид изломанной кривой с резкими изменениями направления движения пузырька, то следствием этого становятся снижение интенсивности континуума и рост интенсивности полос тербия. В данном случае высокую интенсивность свечения иона металла уже нельзя объяснить механизмом СФЛ. Характерно, что вид спектра ОПСЛ-РД становится близким к виду спектров при МСЛ растворов хлорида тербия. По мнению авторов, наблюдаемые изменения свидетельствуют об усилении деформаций поверхности пузырька и инъекции микрокапель раствора в его объем. Следствием этого становится снижение температуры в горячем газовом ядре пузырька и интенсивности свечения континуума, но одновременно наблюдается электронное возбуждение ионов металла при соударениях с горячими частицами с последующей люминесценцией.

Изложенный механизм подтвердился при изучении ОПСЛ-РД иона гадолиния. Многопузырьковая сонолюминесценция этого иона наблюдается легко и ее интенсивность сравнима с интенсивностью МСЛ иона Tb^{3+} [13]. При классической ОПСЛ, когда „работает“ механизм СФЛ, люминесценция иона Gd^{3+} не наблюдалась в силу особенностей его спектра поглощения [10]. Гадолиний слабо поглощает в УФ-области по сравнению

с другими лантанидами. Максимум интенсивной $4f-5d$ -полосы поглощения этого иона расположен в области около 205 nm, слабые $4f-4f$ -полосы поглощения в области 270–276 nm слишком узкие [12], поэтому эффективность механизма переизлучения невелика и люминесценция гадолиния не заметна на фоне континуума растворителя (рис. 2, *b*, спектр и фотография неподвижного пузырька). Движение пузырька в данном растворе стимулируется насыщением аргоном, однако если перемещение его по траектории имеет плавный характер (рис. 2, *b*, фотография движущегося пузырька), подобный перемещению в случае дегазированного раствора тербия (рис. 1, *b*), то спектр свечения не изменяется. Если же траектория приобретает характер хаотических изменений направления движения, то в спектре появляется полоса люминесценции иона Gd^{3+} с максимумом при 311 nm (рис. 2, *a*). Интенсивность данной полосы невелика по сравнению с интенсивностью полос тербия, но следует учесть, что полоса 311 nm находится на самом краю полосы пропускания стеклянной кюветы. При классической ОПСЛ люминесценция гадолиния не была заметна даже в кварцевой кювете [10].

Как видим, высокая концентрация солей, низкая температура раствора и насыщение инертным газом аргоном способствуют реализации режима движения пузырька при ОПСЛ и сонолюминесценции ионов металла. По нашим наблюдениям в особенности насыщение аргоном приводит к движениям пузырька с резкими изменениями направления, по ломаной траектории, хорошо заметной на рис. 1, *a* и 2, *a*. Скорее всего, это и способствует попаданию микрокапель раствора, содержащих соль металла, внутрь пузырька. С другой стороны, как отмечали уже при ранних наблюдениях

МСЛ щелочных металлов [9], присутствие инертного газа, вероятно, может активировать свечение металла и по другому механизму, связанному с образованием эксиплексов типа $(\text{Na}\cdot\text{Ar})^*$. Об этом свидетельствует появление коротковолнового сателлита линии натрия, который наблюдался и в экспериментах по ОПСЛ-РД [3,5]. Насыщение раствора инертным газом, усиливающее интенсивность сонолюминесценции, является практически неизменным условием экспериментов по наблюдению МСЛ щелочных металлов в большинстве работ. Однако линию натрия наблюдали и при МСЛ в растворах, насыщенных воздухом [4]. Кроме того, в растворах, насыщенных воздухом, очень хорошо наблюдается МСЛ ионов лантанидов и на ее интенсивность насыщение инертным газом влияет мало [14], поэтому фактор резких движений пузырька и вызываемых этим деформаций, как это продемонстрировано и на рис. 2, должен играть более важную роль.

Заключение

Таким образом, впервые зарегистрированы характеристические полосы Tb^{3+} и Gd^{3+} при ОПСЛ-РД в водных растворах солей этих металлов. Высокая интенсивность этих полос при режиме сонолиза с резкими изменениями направлений движения пузырька не может быть объяснена механизмом СФЛ. Полученный результат доказывает справедливость сонохимической модели инъекции микрокапель, предложенной ранее для объяснения электронного возбуждения и люминесценции атомов металлов при сонолизе водных растворов нелетучих щелочногалоидных солей.

Список литературы

- [1] *Маргулис М. А.* // УФН. 2000. Т. 170. С. 263–287.
- [2] *Didenko Y., McNamara III W.B., Suslick K.S.* // Nature. 2000. Vol. 407. P. 877–879.
- [3] *Flannigan D.J., Suslick K.S.* // Phys. Rev. Lett. 2007. PRL 99. P. 134 301–134 304.
- [4] *Matula T.J., Roy R.A., Mourad P.D. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1995. Vol. 75. P. 2602–2605.
- [5] *Шарипов Г.Л., Абдрахманов А.М., Гареев Б.М.* // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. С. 40–45.
- [6] *Маргулис М.А., Дмитриева А.Ф.* // ЖФХ. 1982. Т. 56. С. 875–879.
- [7] *Suslick K.S., Hammerton D.A., Clint R.E., jr.* // JACS. 1986. Vol. 108. P. 5641–5642.
- [8] *Шарипов Г.Л., Гайнетдинов Р.Х., Абдрахманов А.М.* // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 9. С. 1866–1869.
- [9] *Seghal C., Steer R.P., Sutherland R.G. et al.* // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 70. P. 2242–2248.
- [10] *Шарипов Г.Л., Гареев Б.М., Абдрахманов А.М.* // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 91. С. 634–638.
- [11] *Gaitan D.F., Atchley A.A., Lewia S.D. et al.* // Phys. Rev. 1996. Vol. 54. P. 525–528.
- [12] *Полуэктов Н.С., Кононеко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В.* Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. Киев: Наукова думка, 1989. 256 с.
- [13] *Шарипов Г.Л., Гайнетдинов Р.Х., Абдрахманов А.М.* // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 6. С. 1341–1344.
- [14] *Шарипов Г.Л., Гайнетдинов Р.Х., Абдрахманов А.М.* // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 9. С. 1797–1802.