

09.1

Атомарная однопузырьковая сонолюминесценция иттербия в коллоидной суспензии

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

Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
Уфа, Россия

E-mail: gareev-bulat@yandex.ru

Поступило в Редакцию 2 июня 2022 г.

В окончательной редакции 28 июня 2022 г.

Принято к публикации 28 июня 2022 г.

Впервые зарегистрирована атомарная однопузырьковая сонолюминесценция Yb в коллоидной суспензии в додекане наночастиц SiO₂, содержащих YbCl₃. Получен спектр, содержащий линии Yb, Yb⁺ в области 300–550 nm совместно с линиями SiO, обусловленный попаданием наночастиц в пузырек при сонолизе суспензии. Нижний предел определения иттербия в примененном для нанесения на наночастицы исходном водном растворе YbCl₃ по интенсивности аналитической линии 399 nm в данном спектре составляет $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l. При сравнении экспериментального и температурно-зависимых расчетных спектров иттербия найдена электронная температура в возникающей при схлопываниях пузырька неравновесной плазме, где излучают свет атомы Yb: $T_e = 7000 \pm 500$ K.

Ключевые слова: однопузырьковая сонолюминесценция, диоксид кремния, иттербий, коллоидная суспензия.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.16.53201.19269

В последнее время развивается новый метод люминесцентного анализа — сонолюминесцентная спектроскопия [1,2]. Он основан на получении спектров ультразвуковой сонолюминесценции (СЛ) в растворах и определении по ним характеристик люминесцирующих веществ (идентификации и определении их концентрации, определении параметров излучательной среды). Начало методу было положено открытием атомарной СЛ щелочных металлов в водных растворах [3]. Затем характеристические линии атомарной СЛ были обнаружены у других металлов и использованы для анализа температуры и давления неравновесной плазмы, возникающей в жидкости под действием ультразвука в кавитационных пузырьках, где и люминесцируют проникшие в них из раствора атомы металлов [4]. В дальнейшем СЛ была также найдена для многозарядных ионов лантанидов (Ln³⁺) [5], уранила (UO₂²⁺) [6], органических люминофоров [7]. Несомненно, что все эти случаи СЛ пригодны для люминесцентного определения соответствующих соединений, но пока данный метод наиболее развит для анализа элементов — металлов, атомарные спектры которых до недавнего времени получали лишь с помощью техники многопузырьковой сонолюминесценции (МПСЛ) в растворах [1,2]. Однако показано, что лучшие результаты в получении характеристических спектров дает техника однопузырьковой сонолюминесценции в режиме движения (ОПСЛ-РД) в растворах [8], а также, как установлено позднее, техника ОПСЛ-РД в коллоидных суспензиях (ОПСЛ-РД КС), где определяемые элементы попадают в пузырьковую плазму в составе наночастиц [9]. Применение этой техники позволяет получать спектры при более низких концентрациях

определяемых элементов, чем при МПСЛ, и спектры элементов, не регистрируемых при МПСЛ.

Возможность получения характеристических спектров СЛ элементов не только определяется их концентрацией в растворе, но и зависит от эффективности (сечения) столкновительного возбуждения люминесцентных переходов в пузырьковой плазме, а также от других факторов. Так, при рассмотрении спектров Ce³⁺, Pr³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, полученных при ОПСЛ-РД КС (в суспензии наночастиц SiO₂, содержащих LnCl₃), зарегистрированы квазилинии переходов 4*f*–4*f* для ионов Gd³⁺ и Tb³⁺. Однако полосы переходов 5*d*–4*f* для ионов Ce³⁺, Pr³⁺ не зарегистрированы по причине меньшей (на порядок и более) эффективности столкновительного возбуждения для переходов 4*f*–5*d*, чем для переходов внутри электронной оболочки 4*f*–4*f* [10]. Квазилинии Yb³⁺ также не были зарегистрированы, несмотря на *f*–*f*-тип возбуждения этого иона, но здесь, как мы полагаем, уже ввиду меньшего квантового выхода его люминесценции по сравнению с выходами для Gd³⁺, Tb³⁺ и меньшей эффективности регистрации люминесценции Yb³⁺ в ИК-области. Нами также была рассмотрена возможность регистрации в растворах и суспензиях, содержащих LnCl₃, атомарных линий лантанидов, поскольку известно, что при СЛ в кавитационных пузырьках многие многозарядные ионы металлов восстанавливаются, и регистрируются именно атомарные линии [2]. В работе [10] атомарные линии Ce, Pr, Gd, Tb не были зарегистрированы. Главной причиной этого, по-видимому, также является низкая эффективность столкновительного возбуждения соответствующих переходов указанных элементов в условиях сонолюминесцентной плазмы. С учетом данных об ин-

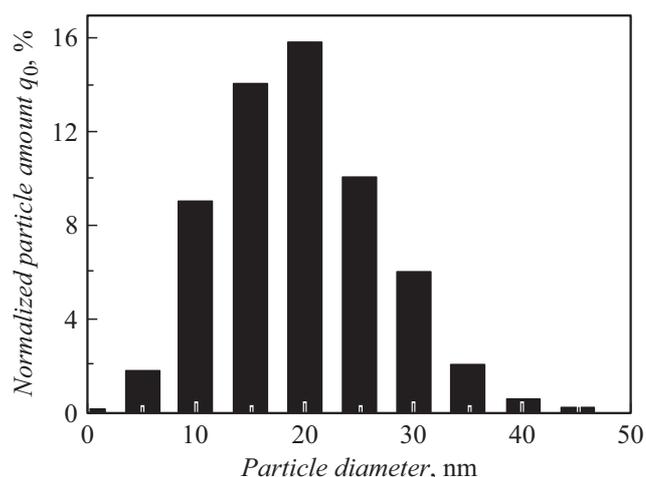


Рис. 1. Распределение по размерам наночастиц диоксида кремния, насыщенных хлоридом иттербия, в додекане. Лазерный анализатор Sald-7101 Shimadzu.

тенсивностях аналитических линий элементов, возникающих в условиях электроразрядной плазмы [11], было установлено, что интенсивность линий этих лантанидов составляет около 200 условных единиц (по сравнению с 9000 условных единиц для линий легко регистрируемых щелочных металлов). Среди всех лантанидов можно выделить лишь иттербий с наибольшим этим показателем (1000 условных единиц), что позволило нам надеяться на регистрацию атомарных линий Yb.

В связи с изложенным предметом настоящей работы является установление характеристических атомарных линий в сонолюминесцентном спектре иттербия, полученном по технике ОПСЛ-РД КС, а также проведение с ним некоторых видов спектроскопического анализа: оценка нижнего определяемого предела концентрации YbCl_3 в анализируемом растворе и электронной темпе-

ратуры, достигаемой в неравновесной плазме пузырька, генерирующей сонолюминесценцию.

В работе диспергирующей фазой коллоидной суспензии служил додекан фирмы Acros. Для приготовления исходного водного раствора использовали бидистиллированную воду и YbCl_3 „хч“. По подробно описанной в работе [10] методике микромезопористый порошок SiO_2 (0.2 g) насыщали ионами лантанида путем адсорбции из исходного раствора (3 ml, 38 mg $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), высушивали вакуумированием и диспергировали в течение 45 min в 100 ml додекана при многопузырьковом сонолизе на частоте ультразвука 20 kHz с последующим фильтрованием для выделения конечной фракции коллоидной суспензии с наночастицами размером менее 50 nm. Методика получения однопузырьковой сонолюминесценции в сферическом резонаторе описана в [9,10]. Поглощенная мощность ультразвука при записи спектров СЛ составляла около 5 W. Все спектры, полученные с использованием сканирующего монохроматора МДР-206 и счетчика фотонов PCU-100, исправлены на спектральную чувствительность регистрирующей аппаратуры.

На рис. 1 приведено распределение по размерам полученных ультразвуковым диспергированием в додекане наночастиц SiO_2 с нанесенным YbCl_3 , средний размер которых составил 15–25 nm.

На рис. 2, *a* представлен усредненный по результатам десяти съемок спектр ОПСЛ-РД синтезированной коллоидной суспензии при спектральном разрешении $\Delta\lambda = 1$ nm. При этом разрешении в спектре четко идентифицированы по [11] линии Yb и Yb^+ при 289, 298, 328, 346, 370, 399 и 555 nm. Наряду с атомарными линиями иттербия в этом спектре присутствуют и малоинтенсивные линии высвечивания молекулярного эмиттера SiO (продукта разложения SiO_2 в пузырьке), идентифицированные по [12]. Для неподвижного пузырька при данных условиях съемки в спектре ОПСЛ атомарные и моле-

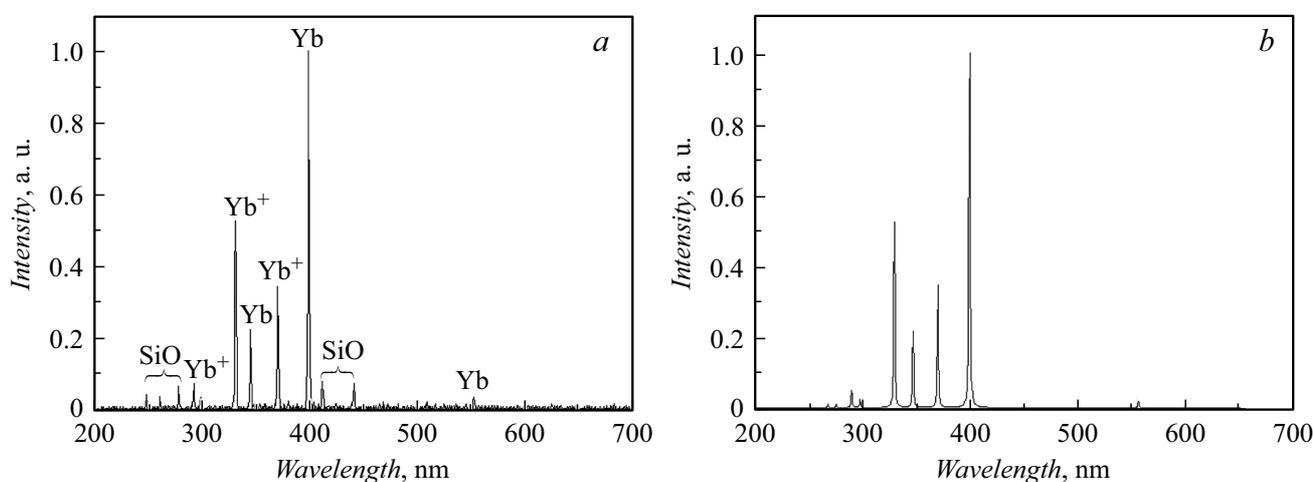


Рис. 2. *a* — спектр ОПСЛ-РД коллоидной суспензии наночастиц SiO_2 , содержащих иттербий (за вычетом фонового континуума свечения пузырьковой плазмы в додекане). Концентрация YbCl_3 в исходном для приготовления коллоидной суспензии водном растворе составляет $3.3 \cdot 10^{-2}$ mol/l. *b* — расчетный спектр Yb и Yb^+ при температуре 7000 K, полученный по методике [13].

кулярные эмиттеры не регистрируются. Регистрируется лишь широкополосный континуум свечения пузырьковой плазмы, присутствующий с практически неизменной интенсивностью и формой и в спектре ОПСЛ-РД, на фоне которого (на рис. 2, *a* континуум не показан) и наблюдается линейчатый спектр.

По методике [13] получены расчетные температурно-зависимые спектры люминесценции иттербия. Расчетные спектры иттербия (для линий Yb и Yb⁺) при температуре 7000 К (рис. 2, *b*) наиболее точно совпадают с экспериментальным спектром (рис. 2, *a*). Из сравнения спектров оценена электронная температура, достигаемая в возникающей при схлопываниях пузырька неравновесной плазме, где излучают свет атомы и ионы иттербия, попадающие в пузырек в додекане с наночастицами SiO₂: $T_e = 7000 \pm 500$ К.

По полученной линейной зависимости интенсивности аналитической линии Yb при 399 nm в спектре ОПСЛ-РД от концентрации хлорида иттербия в исходном водном растворе, которым пропитывали наночастицы, определен предел обнаружения иттербия в этом растворе: $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Следует отметить, что интенсивность данной линии иттербия оказалась ниже порога регистрации в проведенных нами экспериментах по МПСЛ в водных растворах (при поглощенной мощности ультразвука 30 W и других условиях регистрации, сходных со случаем ОПСЛ) даже при концентрации YbCl₃, равной 0.1 mol/l.

Таким образом, с применением техники ОПСЛ-РД коллоидных суспензий впервые зарегистрирован характеристический атомарный спектр иттербия, пригодный для целей сонолюминесцентного спектроскопического анализа. Предел определения иттербия в водных растворах хлорида иттербия предлагаемым методом составил $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Установлена электронная температура, достигаемая в возникающей при схлопываниях пузырька неравновесной плазме, где излучают свет атомы иттербия, попадающие в пузырек с наночастицами SiO₂: $T_e = 7000 \pm 500$ К.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания FMRS-2022-0077.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Е.А. Бакланова, Ф.А. Чмиленко, Изв. вузов. Химия и хим. технология, **48** (1), 3 (2005). http://ctj.isuct.ru/files/2005/v48_n01_2005_full.pdf
- [2] O.I. Yurchenko, O.S. Kalinenko, A.N. Baklanov, E.A. Belova, L.V. Baklanova, J. Appl. Spectrosc., **83** (1), 105 (2016). DOI: 10.1007/s10812-016-0250-0
- [3] K.J. Taylor, P.D. Jarman, Aust. J. Phys., **23** (3), 319 (1970). DOI: 10.1071/PH700319
- [4] K.S. Suslick, W.B. McNamara III, Y. Didenko, in *Sonochemistry and sonoluminescence*, ed. by L.A. Crum, T.J. Mason, J. Reisse, K.S. Suslick (Kluwer Publ., Dordrecht, Netherlands, 1999), p. 191. DOI: 10.1007/978-94-015-9215-4_16
- [5] Г.Л. Шарипов, Р.Х. Гайнетдинов, А.М. Абдрахманов, Изв. АН. Сер. хим., **52** (9), 1866 (2003). [G.L. Sharipov, R.K. Gainetdinov, A.M. Abdrakhmanov, Russ. Chem. Bull., **52** (9), 1969 (2003). DOI: 10.1023/B:RUCB.0000009640.25570.49].
- [6] R. Pflieger, V. Cousin, N. Barr, P. Moisy, S.I. Nikitenko, Chem. Eur. J., **18** (2), 410 (2012). DOI: 10.1002/chem.201102150
- [7] G.L. Sharipov, A.M. Abdrakhmanov, B.M. Gareev, A.A. Tukhbatullin, J. Lumin., **215**, 116684 (2019). DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.116684
- [8] D.J. Flannigan, K.S. Suslick, Phys. Rev. Lett., **99** (13), 134301 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.134301
- [9] G.L. Sharipov, A.M. Abdrakhmanov, B.M. Gareev, A.A. Tukhbatullin, Ultrason. Sonochem., **61**, 104842 (2020). DOI: 10.1016/j.ultsonch.2019.104842
- [10] G.L. Sharipov, B.M. Gareev, A.M. Abdrakhmanov, J. Photochem. Photobiol. A, **421**, 113542 (2021). DOI: 10.1016/j.jphotochem.2021.113542
- [11] А.Н. Зайдель, В.К. Прокофьев, С.М. Райский, В.А. Славный, Е.Я. Шрейдер, *Таблицы спектральных линий* (Наука, М., 1969), с. 784.
- [12] D. Radziuk, H. Möhwald, K. Suslick, Phys. Chem. Chem. Phys., **16** (8), 3534 (2014). DOI: 10.1039/c3cp52850b
- [13] D.J. Flannigan, J. Chem. Educ., **91** (10), 1736 (2014). DOI: 10.1021/ed500479u