

УДК 620.3+535.378

DOI: 10.31040/2222-8349-2019-0-4-11-15

**АТОМАРНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ РУТЕНИЯ ПРИ
ОДНОПУЗЫРЬКОВОМ СОНОЛИЗЕ ВОДНОЙ СУСПЕНЗИИ
НАНОЧАСТИЦ SiO_2 , ПОРОНАСЫЩЕННЫХ $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$**

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

Ультразвуковым диспергированием получены водные суспензии наночастиц пористого (размер пор 5.8 нм) диоксида кремния со средним размером 10–30 нм, а также наночастиц SiO_2 , предварительно поронасыщенных молекулами додекакарбонила рутения путем их адсорбции из растворов в хлороформе. Зарегистрированы линии атомарной люминесценции Ru и линии молекул SiO при однопузырьковом сонолизе данных суспензий на частоте ультразвука 27 кГц и акустическом давлении 1.32 бар. Линейчатые спектры однопузырьковой сонолюминесценции возникают в режиме движущегося пузырька. Это доказывает, что данные наночастицы проникают в деформируемый при движениях пузырек и подвергаются там термическому разложению с генерацией возбужденных частиц: SiO из SiO_2 и Ru из $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. При этом линии атомов Ru намного интенсивней, чем линии SiO. Методом сравнения экспериментально полученных и программно смулированных спектров люминесценции атомов Ru определена эффективная электронная температура в неравновесной плазме левитирующего в ультразвуковом поле пузырька, которая составила 9000 ± 500 К. Найденный эффект попадания наночастиц в пузырек позволяет рекомендовать его в качестве метода вовлечения нерастворимых соединений в сонохимические пузырьковые реакции в гетерогенной водной среде.

Ключевые слова: наночастицы, диоксид кремния, додекакарбонил рутения, однопузырьковая сонолюминесценция.

Введение. Атомарная люминесценция металлов может наблюдаться в электроразрядной плазме, излучении космических источников и является одним из инструментов диагностики этих объектов [1]. В свое время сюрпризом явилось обнаружение люминесценции атомов щелочных металлов в жидкости, а именно, при сонолизе водных растворов щелочногалоидных солей [2]. Однако оно явилось весомым аргументом в пользу того, что свечение в жидкостях при сонолизе – сонолюминесценция (СЛ) является излучением света, возникающим в газонаполненных кавитационных пузырьках, куда проникают и растворенные соединения металлов. В дальнейшем атомарная сонолюминесценция была зарегистрирована и для некоторых переходных металлов (Me), а именно, органических растворов карбонильных комплексов $\text{Me}(\text{CO})_n$, (Me = Fe, Cr, Mo, W) [3]. Подобные

исследования сонолюминесценции металлов явились вкладом в формирование представлений о кавитационных пузырьках как микрореакторах, в которых периодически (с частотой действующего ультразвука) на стадиях сжатия газового содержимого возникает неравновесная низкотемпературная плазма [4], инициирующая при разложении известные многообразные сонохимические процессы [5], и в получение сведений о параметрах этой плазмы. В частности, атомарная люминесценция, отражающая возбужденные электронные состояния, возникающие в основном при соударениях атомов со свободными электронами, позволяет оценить электронную температуру (среднюю энергию электронов) T_e , не совпадающую в неравновесной плазме со значениями колебательной T_v и вращательной T_r температур [1].

ШАРИПОВ Глюс Лябибович – д.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
e-mail: glus@anrb.ru

ГАРЕЕВ Булат Махмутович – к.ф.-м.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
e-mail: gareev-bulat@ya.ru

АБДРАХМАНОВ Айрат Маратович – к.ф.-м.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
e-mail: abdrakhmanov@rambler.ru

Известное на сегодня небольшое число примеров сонолюминесценции атомов разных металлов во многом связано с влиянием различных факторов на возможность их генерации и регистрации при излучении в жидкой среде. В частности, для уверенной регистрации люминесценции щелочных металлов натрия и калия немалое значение имеет высокая вероятность переходов между возбужденными состояниями, обеспечивающая большую интенсивность отдельных линий 589 нм (Na) и 768 нм (K). Среди переходных металлов такая же высокая вероятность и интенсивность имеет место в случае известной газоразрядной люминесценции Ru (линия 780 нм) [6]. Она намного выше, чем аналогичные значения для газоразрядных линий металлов, СЛ которых уже известна (Cr, Mo и др.). Тем не менее наша попытка зарегистрировать атомарную СЛ, по аналогии с работой [3], для раствора додекакарбонила рутения $Ru_3(CO)_{12}$ в додекане, не увенчалась успехом. Одной из причин этого явилось весьма интенсивное поглощение света в широкой области спектра данным соединением в растворе. Окрашенный в темно-коричневый цвет раствор, видимо, не пропускал СЛ атомов рутения, даже если она и возникала при попадании и разложении молекул карбонила металла в квантанционных пузырьках.

Настоящее сообщение посвящено регистрации атомарной люминесценции рутения, осуществленной при однопузырьковом сонолизе водной суспензии наночастиц пористого диоксида кремния, содержащего в порах додекакарбонил рутения и измерению с ее помощью эффективной электронной температуры, достигаемой в плазме пузырька в условиях однопузырьковой сонолюминесценции (ОПСЛ) в данной суспензии.

Экспериментальная часть. Микро и мезопористый порошок SiO_2 синтезировали по методике, ранее описанной в работе [7]. Насыщение пор диоксида кремния (размер пор 5.8 нм) соединением рутения (Stream Chemicals Inc. (99 %)) проводили пропиткой. Для этого $Ru_3(CO)_{12}$ предварительно растворяли в хлороформе (хч). После пропитки и адсорбции карбонила металла на порошке кремнезема растворитель удаляли на ротационном испарителе. Данную процедуру повторяли 10 раз. Для приготовления нанодисперсной суспензии гранулы поронасыщенного SiO_2 массой 0.2 г засыпали в охлаждаемую кювету. Далее сонодеспергиро-

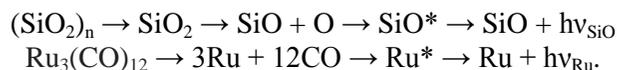
ванием на аппарате для многопузырькового сонолиза УЗДН-Т в 50 мл бидистиллированной воды под действием ультразвука (20 кГц, 15 Вт, 30 мин) была приготовлена водная суспензия. Нанодисперсная фракция этой суспензии выделялась фильтрацией через мембранный фильтр МФАС-Б-1 с размером пор 0.05 мкм. Размер наночастиц данной суспензии SiO_2 после фильтрации измерялся методом лазерного рассеяния на приборе Salid-7101 Shimadzu¹. Средний размер составил 20 нм с дисперсией 10 нм на полувысоте. Данной фракцией заполняли сферический стеклянный реактор (объем 100 мл) для регистрации ОПСЛ, генерируемой при помощи оппозитно расположенных пьезопреобразователей, подключенных к генератору синусоидальных сигналов ультразвуковой частоты ГЗ-33. В воде на частоте первого резонанса около 27 кГц акустическое давление в пучности стоячей ультразвуковой волны в центре данной колбы-резонатора, где левитирует пузырек, измеряли гидрофоном 8103 фирмы Bruel&Kjer. Суспензию перед экспериментом вакуумировали, затем насыщали аргоном и снова вакуумировали с получением пузырька, содержащем только остаточный аргон. Установка для ОПСЛ и методика регистрации свечения подробно описаны в работе [8].

Результаты и их обсуждение. На рис. 1, а приведен линейчатый спектр ОПСЛ, в котором идентифицированы линии атомов Ru в соответствии с данными [6]. Данные линии регистрируются при наличии движений пузырька возле центра равновесия в области диаметром около 0.5–0.7 мм при акустическом давлении 1.32 бар. Для неподвижного пузырька при давлении 1.1–1.15 бар линейчатый спектр ОПСЛ отсутствует. Возникает только известный широкополосный (200–700 нм) континуум ОПСЛ воды [9], представляющий собой фон, на который наложен линейчатый спектр при более высоком давлении. На рис. 1 этот фон фактически сливается с нулевой линией, так как его интенсивность мала и становится регистрируемой только в условиях гораздо меньшего, чем для условий данного рисунка, спектрального разрешения.

¹ Выражаем благодарность проф. С.В. Колесову, зав. лабораторией Уфимского института химии УФИЦ РАН за измерение распределения наночастиц в водной суспензии на оборудовании Центра коллективного пользования Уфимского института химии РАН.

Регистрация линейчатого спектра только для интенсивно движущегося и подверженного деформациям пузырька подтверждает проникновение наночастиц внутрь пузырька совместно с мельчайшими каплями раствора по известному механизму инъекции нанокпель в деформированный пузырек [10]. Ранее данный эффект, открывающий возможность вовлечения в пузырьковые сонохимические реакции нерастворимых соединений, был продемонстрирован для водной суспензии наночастиц карбонила хрома [8].

Для водной суспензии, содержащей только наночастицы SiO_2 , без насыщения их пор чем-либо, также регистрируется линейчатый спектр ОПСЛ. Данные линии были идентифицированы как линии люминесценции молекул SiO , ранее обнаруженные и в спектре ОПСЛ пузырька, возмущаемого приближением к нему на расстояние менее 2 мм стеклянной палочки [11]. По-видимому, данный эксперимент этих авторов может быть интерпретирован как результат откалывания от поверхности стекла под действием ударных волн, генерируемых при периодических коллапсах пузырька, наночастиц SiO_2 , также попадающих в возмущенный и, следовательно, деформированный пузырек. Полный спектр SiO нами отдельно не приводится, а на рис. 1, а некоторые линии этого спектра в силу их малой интенсивности, по сравнению с линиями Ru , малозаметны на фоне линий Ru . Общий механизм появления линий SiO и Ru заключается, как уже отмечалось, в попадании наночастиц SiO_2 , а в случае поронасыщения и содержащихся в них молекул $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, в деформированный при движениях пузырек. Далее эти частицы подвергаются термическому разложению и возбуждению при образовании плазмы в сжимающемся пузырьке:



Приведенные схемы не являются абсолютно точной записью происходящих реакций и их стехиометрии, но отражают общий механизм происходящих процессов. Во всяком случае, термическое разложение карбонильных комплексов металлов с генерацией атомов металлов и молекул CO – хорошо известный процесс, и он легко протекает уже при нагревании чуть выше 100°C [3]. Разложение SiO_2 , очевидно, требует больших температур, но и оно достижимо в условиях сжатия пузырька в ультразву-

ковом поле, где, как сейчас известно, температура достигает нескольких тысяч К [4].

Следует здесь отметить, что, по-видимому, использование наночастиц с размером, не превышающим нескольких десятков нм (10–30 в настоящей работе, 10–25 в работе [8]), является необходимым условием для попадания их в пузырек и получения связанной с ними ОПСЛ. В специальных экспериментах с использованием суспензии наночастиц SiO_2 диаметром 200 нм ОПСЛ не наблюдалась. Визуальное наблюдение показало, что происходит разрушение пузырька, собственные размеры которого колеблются в интервале примерно от одного мкм до нескольких десятков мкм [9], очевидно, при столкновениях с такими «крупными» наночастицами.

После идентификации линий атомарной люминесценции Ru были отобраны наиболее интенсивные линии 343.6, 359.6, 372.8, 379.8 нм, для которых в справочной литературе [12] известны параметры (энергии возбужденных состояний, статистические веса этих состояний, коэффициенты Эйнштейна (вероятности переходов) для спонтанного излучения, положения центров линий), необходимые для проведения расчетов относительной интенсивности этих линий в зависимости от температуры излучающей среды. С использованием данных параметров по методике программного моделирования атомных эмиссионных спектров [13] были получены расчетные спектры для этих линий в интервале температур 10^3 – 10^4 К. На рис. 1, б приведен компьютерно смоделированный спектр для использованных линий Ru при температуре 9000 К. Данный спектр наиболее хорошо совпал с распределением относительной интенсивности этих линий в экспериментальном спектре (рис. 1, а). На основании этого температура 9000 ± 500 К (интервал ошибок определяется в основном экспериментальной погрешностью измерения интенсивности линий) была принята как эффективная электронная температура, достигаемая для пузырька при ОПСЛ в водной среде и акустическом давлении 1.32 бар. Данное значение близко к значению T_e (8000 К), ранее определенному для водной суспензии наночастиц гексакарбонила хрома, но при несколько меньшем значении акустического давления (1.12 бар) в работе [8]. С повышением акустического давления T_e увеличивается. Таким образом, налицо удовлетворительное совпадение результатов оценок электронной температуры при ОПСЛ в этой и настоящей работе.

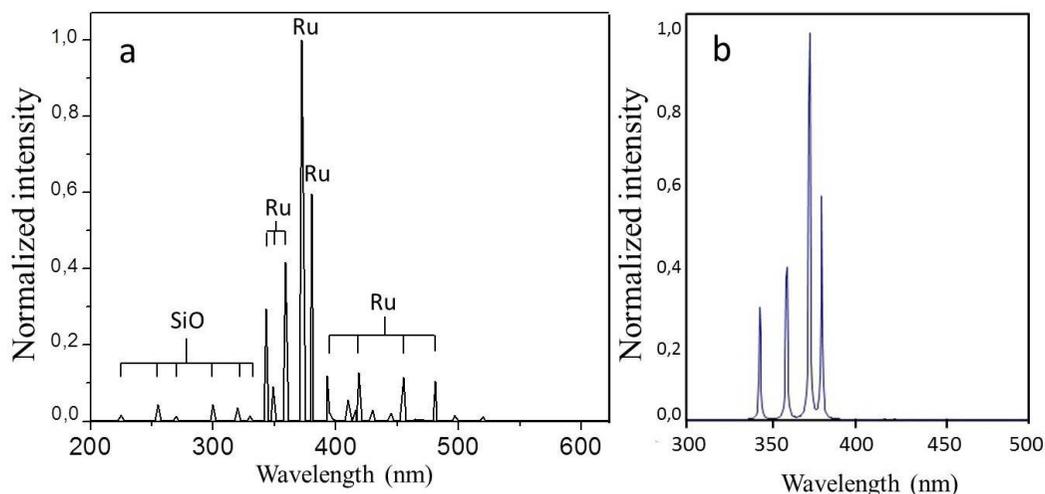


Рис. 1. Спектр ОПСЛ наночастиц SiO_2 , насыщенных $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (a). Раствор насыщен Ar (30 мин), $T = 0\text{--}5^\circ\text{C}$, $P_{\text{ак}} = 1.32$ Бар. Симулированный спектр Ru при температуре 9000 К (b). Спектральное разрешение (ширина щели) для спектров 0.86 нм

Заключение. Зарегистрирована атомарная люминесценция Ru при однопузырьковом сонолизе водной суспензии наночастиц (размер 10–30 нм) SiO_2 , поронасыщенных $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Определена эффективная электронная температура 9000 К, достигаемая в низкотемпературной плазме, возникающей при акустически индуцируемых колебаниях пузырька. Показаны новые примеры проникновения наночастиц (SiO_2 , а также фактически и $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, содержащихся в порах) в пузырек в акустическом поле, которые позволяют рекомендовать данный эффект как общий метод вовлечения нерастворимых соединений в виде наночастиц в пузырьковые сонохимические реакции.

Работа выполнена в рамках государственного задания № АААА-А19-119022290005-5.

Литература

1. Fridman A. Plasma Chemistry, Cambridge University Press, Cambridge, Mass, USA, 2008. 978 p.
2. Seghal C., Steer R.P., Sutherland R.G., Verrall R.E. Sonoluminescence of argon saturated alkali metal salt solutions as a probe of acoustic cavitation // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 2242–2248.
3. Suslick K.S., Flint E.B., Grinstaff M.W., Kemper K.A. Sonoluminescence from metal carbonyls // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 3098–3099.
4. Nikitenko S.I. Plasma Formation during Acoustic Cavitation: Toward a New Paradigm for Sonochemistry // Advances in Physical Chemistry. V. 2014. P. 8. URL: <http://dx.doi.org/10.1155/2014/173878>.

5. Маргулис М.А.. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Химия, 1986. 288 с.

6. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Славный В.А., Шрейдер Е.Я. Таблицы спектральных линий. М.: Наука, 1969. С. 206–300.

7. Agliullin M.R., Danilova I.G., Faizullin A.V., Amarantov S.V., Bubennov S.V., Prosochkina T.R., Grigor'eva N.G., Paukshtis E.A., Kutepov B.I. Sol-gel synthesis of mesoporous aluminosilicates with a narrow pore size distribution and catalytic activity thereof in the oligomerization of dec-1-ene // Microporous and Mesoporous Materials. 2016. V. 230. P. 118–127.

8. Sharipov G.L., Gareev B.M., Abdrakhmanov A.M. Spectroscopic measurement of electronic temperature in the bubbles during single- and multibubble sonoluminescence of metal carbonyl solutions and nanodispersed suspensions // Ultrasonics Sonochemistry. 2019. V. 51. P. 178–181.

9. Brenner M.P., Hilgenfeldt S., Lohse D. Single-bubble sonoluminescence // Reviews of modern physics. 2002. V. 74. P. 425–484.

10. Xu H., Eddingsaas N.C., Suslick K.S. Spatial separation of cavitating bubble populations: the nanodroplet injection model // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 6060–6061.

11. Radziuk D., Mohwald H., Suslick K. Single bubble perturbation in cavitation proximity of solid glass: hot spot versus distance // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 3534–3541.

12. Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J., and NIST ASD Team (2018). NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.6.1), [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd> [2019, July 16]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. DOI: <https://doi.org/10.18434/T4W30F>

13. Flannigan D.J. Spreadsheet-Based Program for Simulating Atomic Emission Spectra // J. Chem. Educ. 2014. V. 91. P. 1736–1738.

References

1. Fridman A. Plasma Chemistry, Cambridge University Press, Cambridge, Mass., USA, 2008. 978 p.
2. Seghal C., Steer R.P., Sutherland R.G., Verrall R.E. Sonoluminescence of an argon of a saturated alkali metal salt solutions as a probe of acoustic cavitation // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 70, P. 2242-2248.
3. Suslick K.S., Flint E.B., Grinstaff M.W., Kemper K.A. Sonoluminescence from metal carbonyls // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97, P. 3098-3099.
4. Nikitenko S.I. Plasma Formation during Acoustic Cavitation: Toward a New Paradigm for Sonochemistry // *Advances in Physical Chemistry*. V. 2014, Article ID 173878, 8 pages. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/173878>.
5. Margulis M.A. Sonochemical reactions and sonoluminescence. M.: Chemistry, 1986. 288 p.
6. Zaydel A.N., Prokofiev V.K., Raisky S.M., Slavny V.A., Shreyder E.Ya. Spectral line tables. M.: Science, 1969. 206–300 p.
7. Agliullin M.R., Danilova I.G., Danilova I.G., Faizullin A.V., Amarantov S.V., Bubenov S.V., Prosochkina T.R., Grigor'eva N.G., Paukshtis E.A., Kutepov B.I. Sol-gel synthesis of mesoporous aluminosilicates with a narrow pore size distribution and catalytic activity of oligomerization of dec-1-ene // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016. V. 230, P. 118-127.
8. Sharipov G.L., Gareev B.M., Abdrakhmanov A.M. During the single and multibubble sonoluminescence of metal carbonyl solutions and nanodispersed suspensions // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2019. V. 51, P. 178-181.
9. Brenner M.P., Hilgenfeldt S., Lohse D. Single-bubble sonoluminescence // *Reviews of modern physics*. 2002. V. 74, P. 425-484.
10. Xu H., Eddingsaas N.C., Suslick K.S. Spatial separation of cavitating bubble populations: the nanodroplet injection model // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131, P. 6060–6061.
11. Radziuk D., Mohwald H., K. Suslick. Single bubble perturbation in hot field of distance glass / Hot spot versus distance // *Solid. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16, P. 3534-3541.
12. Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J., and NIST ASD Team 2018. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.6.1), [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd> [2019, July 16]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. DOI: <https://doi.org/10.18434/T4W30F>
13. Flannigan D.J. Spreadsheet-Based Program for Simulating Atomic Emission Spectra // *J. Chem. Educ.* 2014. V. 91, P. 1736-1738.



RUTHENIUM ATOMIC LUMINESCENCE DURING SINGLE-BUBBLE SONOLYSIS OF AN AQUEOUS SUSPENSION OF SiO₂ NANOPARTICLES, POROUS SATURATED Ru₃(CO)₁₂

© G.L. Sharipov, B.M. Gareev, A.M. Abdrakhmanov

Institute Petrochemistry and Catalysis – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
141, prospect Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

Ultrasonic dispergation obtained aqueous suspensions of silicon dioxide porous nanoparticles (pore size 5.8 nm) with an average size 10–30 nm, as well as SiO₂ nanoparticles pre-saturated with ruthenium dodecacarbonyl molecules by their adsorption from chloroform solutions. Lines of Ru atomic luminescence and lines of SiO molecules were recorded during single-bubble sonolysis of these suspensions at an ultrasound frequency of 27 kHz and an acoustic pressure of 1.32 bar. Lines in the spectra of single-bubble sonoluminescence arise in the regime of a moving bubble. This proves that these nanoparticles penetrate into a bubble deformable during motions and undergo thermal decomposition there with generation of excited particles: SiO from SiO₂ and Ru from Ru₃(CO)₁₂. The lines of Ru atoms are much more intense than the lines of SiO. By comparing the experimentally obtained and programmatically simulated luminescence spectra of Ru atoms, the effective electronic temperature in a nonequilibrium plasma of a levitating bubble in an ultrasonic field was determined to be 9000±500 K. Found effect of nanoparticles penetrate and luminescence in a bubble allows recommending it as a method of involving insoluble compounds in sonochemical bubble reactions in a heterogeneous aqueous medium.

Key words: nanoparticles, silicon dioxide, ruthenium dodecacarbonyl, single-bubble sonoluminescence.