

УДК 544.778.3 + 535.378 + 544.174.2

DOI: 10.31040/2222-8349-2021-0-4-16-21

**СОНОЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОЛЛОИДНЫХ СУСПЕНЗИЙ:
МОЛЕКУЛЯРНАЯ, ИОННАЯ И АТОМАРНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ
ПРИ СОНОХИМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ,
СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ РУТЕНИЯ И МЕДИ**

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

Рассмотрен пример применения сонолюминесцентной спектроскопии, известной ранее как метод анализа веществ по характеристическим спектрам их сонолюминесценции лишь в истинных растворах, для проведения аналогичного анализа веществ, находящихся в составе нерастворимых наночастиц в коллоидных суспензиях. Сонолиз растворов, то есть облучение их ультразвуком, сопровождается образованием кавитационных пузырьков, совершающих радиальные колебания с частотой ультразвукового поля. Летучие компоненты раствора попадают в пузырьки, испаряясь с границы жидкость–газ, нелетучие компоненты могут проникать внутрь пузырька в результате инъекции нанокпель раствора в газовую фазу, которая происходит при интенсивных движениях пузырьков, сопровождающихся их деформацией. В периодически формирующейся в кавитационных пузырьках неравновесной плазме происходит деструкция, а также столкновительное возбуждение этих компонентов с последующей люминесценцией. Показано, что данный механизм сонолюминесценции действует и в коллоидных суспензиях, где вещества присутствуют в виде наночастиц с размерами менее 50 нм. Такие наночастицы проникают в движущиеся кавитационные пузырьки, не разрушая их, в составе нанокпель, и затем подвергаются разложению в пузырьковой плазме с генерацией возбужденных частиц – эмиттеров характеристической сонолюминесценции. В настоящей работе синтезированы коллоидные суспензии в додекане пористых наночастиц SiO_2 , содержащих адсорбированные соли $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ и CuSO_4 . При однопузырьковом сонолизе в режиме движения пузырька для данных суспензий зарегистрированы пригодные для сонолюминесцентно-спектроскопического анализа характеристические спектры свечения атомов Ru и Cu, молекул SiO, ионов $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Методом сопоставления экспериментальных и расчетных (при различных температурах) спектров люминесценции атомов Ru была оценена электронная температура, достигаемая при акустических сжатиях одиночного пузырька в коллоидной суспензии в додекане: $T_e = 7000 \text{ K}$.

Ключевые слова: однопузырьковая сонолюминесценция, наночастицы диоксида кремния, бипиридинный комплекс рутения(II), сульфат меди.

Введение. После открытия явления сонолюминесценции (СЛ) в первой трети XX в. началось развитие сонолюминесцентной спектроскопии как метода идентификации и анализа веществ по характеристическим линиям или полосам в спектрах соногенерируемой люминесценции в жидкостях [1]. Была найдена характеристическая атомарная СЛ щелочных и щелочноземельных металлов в водных [2, 3] и переходных *d*-элементов в органических растворах [4], СЛ ионов *f*-элементов (Ln^{3+} и уранила) в воде и кислотах [5, 6], атомов и ионов

инертных газов в концентрированных кислотах [7], радикальных продуктов разложения воды и других неорганических и органических соединений [7, 8], простейших двухатомных и более сложных молекул [8–10]. Сонолюминесцентная спектроскопия (СЛС) этих объектов позволяет не только определять содержание их в растворах, но проводить и другие виды анализа, например, определять параметры (температура, давление) излучающей среды, содержание в растворе других веществ, оказывающих воздействие на СЛ.

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

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

Первопричиной возникновения люминесценции различных веществ при акустическом воздействии на их растворы является образование кавитационных пузырьков. Компоненты раствора попадают в пузырьки, либо просто испаряясь с границы жидкость–газ (легколетучие вещества), либо в результате инъекции нанокнопель раствора через эту границу, деформированную при интенсивных движениях пузырьков (малолетучие вещества) [11]. Эти компоненты становятся частью неравновесной пузырьковой плазмы, периодически формирующейся в газовой фазе при акустических колебаниях, и подвергаются в ней столкновительному возбуждению при соударениях частиц плазмы с последующей люминесценцией возбужденных частиц [12]. В последнее время показано, что описанный механизм СЛ действует не только в истинных растворах, но и в коллоидных суспензиях, где анализируемые посредством СЛ вещества присутствуют в виде наночастиц с размерами менее 50 нм. Такие наночастицы проникают в движущиеся кавитационные пузырьки, не разрушая их, совместно с нанокноплями, затем подвергаются разложению в пузырьковой плазме с генерацией возбужденных частиц – эмиттеров характеристической СЛ [13, 14]. Существенно, что данный механизм действует не только при многопузырьковой СЛ (МПСЛ), для которой в основном были получены описанные выше результаты по СЛ различных объектов, но и при однопузырьковой СЛ в режиме движения (ОПСЛ-РД). Благодаря высокой интенсивности, намного превышающей интенсивность МПСЛ, ОПСЛ-РД позволяет получать спектры более высокого качества, чем возникающие при МПСЛ, поэтому применение ОПСЛ-РД предпочтительно для СЛС. Заметим, что столь же интенсивная, как и ОПСЛ-РД, однопузырьковая СЛ неподвижного пузырька (ОПСЛ) малоэффективна для СЛС из-за отсутствия деформаций пузырька и инъекции в него компонентов раствора. Это обедняет состав эмиттеров спектра. Приводя далее преимущества применения для СЛС именно ОПСЛ-РД коллоидных суспензий, надо также отметить следующее. Для некоторых окрашенных (интенсивно поглощающих свет) объектов СЛС концентрация в суспензии наночастиц, содержащих такой объект, достаточная для регистрации характеристических линий спектра данного объекта при ОПСЛ-РД, может быть недостаточной, чтобы обеспечить существенное поглощение

этих линий, имеющее место и препятствующее их регистрации при ОПСЛ-РД в окрашенном истинном растворе (при одном и том же общем содержании анализируемого объекта в суспензии и растворе). Могут быть сняты и другие ограничения на регистрацию линий определенных объектов. Так, в рамках исследований по СЛС водных растворов малолетучих солей большого числа элементов-металлов в условиях МПСЛ, авторы работы [1] установили, что характеристические линии регистрируются для элементов, которые имеют температуры кипения (T_k) в металлическом состоянии $\leq 2700^\circ\text{C}$ и, энергию ионизации $E_{и} \leq 7.65$ эВ. Эти линии были, в частности, зарегистрированы для предельных по этим параметрам случаев насыщенных растворов солей MgCl_2 ($T_k = 1095^\circ\text{C}$, $E_{и} = 7.65$ эВ) и CrCl_2 ($T_k = 2680^\circ\text{C}$, $E_{и} = 6.77$ эВ), но не были обнаружены в спектрах солей ScCl_3 ($T_k = 2850^\circ\text{C}$, $E_{и} = 6.56$ эВ), CuCl_2 ($T_k = 2540^\circ\text{C}$, $E_{и} = 7.73$ эВ), CdCl_2 ($T_k = 666.5^\circ\text{C}$, $E_{и} = 8.99$ эВ). В случае ОПСЛ-РД коллоидных суспензий, содержащих указанные элементы в наночастицах, ограничения на регистрацию линий некоторых из них могут быть преодолены.

В настоящей работе, посвященной расширению перечня объектов доступных для СЛС, а конкретно, рассмотрению ОПСЛ-РД коллоидных суспензий в додекане пористых наночастиц SiO_2 , содержащих соединения двухвалентных рутения и меди, получены характеристические спектры атомарных (Ru, Cu), ионного ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$) и молекулярного (SiO) эмиттеров, в том числе для ранее неизвестной СЛ меди.

Экспериментальная часть. Наночастицы из микро- и мезопористого порошка SiO_2 синтезировали по методике, описанной в работе [14]. Насыщение пор диоксида кремния (размер пор 5.8 нм) соединениями рутения и меди проводили пропиткой. Для этого $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ (Stream Chemicals Inc., 99%) и CuSO_4 «хч» предварительно растворяли в бидистиллированной воде. После пропитки и адсорбции данных соединений на порошке кремнезема растворитель удаляли на ротационном испарителе. Данную процедуру повторяли 5 раз. Для приготовления нанодисперсной суспензии гранулы поронасыщенного SiO_2 массой 0.2 г засыпали в охлаждаемую кювету с 50 мл додекана. Далее в ней диспергированием на аппарате для многопузырькового сонолиза УЗДН-2Т под действием ультразвука (20 кГц, 15 Вт, 45 мин) была приготовлена однородная суспензия. Размер

наночастиц данной суспензии SiO_2 измерялся методом лазерного рассеяния на приборе Salid-7101 Shimadzu. Средний размер составил 25 нм с дисперсией 20 нм на полувысоте. Данной фракцией заполняли сферическую стеклянную колбу-реактор (объем 100 мл). Стоячая ультразвуковая волна в колбе возбуждалась двумя пьезокерамическими преобразователями ЦТБС-8 фирмы «Элпа» 20×5 мм, оппозитно приклеенными к стенкам колбы эпоксидным клеем. На преобразователи подавалось синусоидальное напряжение от генератора ГЗ-33 с регулируемой частотой для получения резонанса около 26–28 кГц. Акустическое давление 1.05 бар при ОПСЛ и 1.28 бар при ОПСЛ-РД в пучности стоячей ультразвуковой волны в центре данной колбы-резонатора, где левитирует пузырек, измеряли гидрофоном 8103 фирмы Bruel&Kjaer. Свечение пузырька, зависящего в центре колбы, фокусировалось на входную щель монохроматора МДР-206, снабженного фотоумножителем Hamamatsu R3896, при помощи кварцевого волновода диаметром 0.2 мм. Другой конец волновода подводился к левитирующему в колбе пузырьку на минимальное расстояние 5 мм (при данном расстоянии волновод не оказывает существенного влияния на пузырек). Эти спектры приведены на рисунках без поправок, но, при определении электронной температуры в пузырьковой плазме по атомарным линиям рутения, интенсивность данных аналитических линий была исправлена введением поправок на спектральную чувствительность регистрирующей системы и поглощение света в суспензии на соответствующих длинах волн. Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре Shimadzu 1800.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1, *а* приведены спектры высокого разрешения ($\Delta\lambda =$

$= 2$ нм), зарегистрированные при ОПСЛ и ОПСЛ-РД суспензии наночастиц диоксида кремния, содержащих в порах бипиридилный комплекс рутения. Наблюдаемые в спектре ОПСЛ-РД линии расположены на фоне малоинтенсивного при высоком спектральном разрешении бесструктурного плазменного континуума растворителя – додекана, регистрируемого также при ОПСЛ, но без линий. Наиболее интенсивные линии при 343, 359, 373, 380, 420 нм относятся к испусканию света атомарным рутением, остальные идентифицированы как молекулярные линии SiO [14]. В соответствии с изложенным во введении механизмом СЛ, появление данных линий свидетельствует о попадании наночастиц SiO_2 с ионами $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ при ОПСЛ-РД внутрь пузырька, где под действием высоких температур в неравновесной плазме происходит разложение как SiO_2 , так и $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ с генерацией возбужденных молекул SiO и атомов Ru с последующим испусканием света.

С увеличением ширины щелей регистрирующей аппаратуры вид спектров ОПСЛ и ОПСЛ-РД изменяется (рис. 1, *б*). А именно, сильно увеличивается интенсивность бесструктурного континуума растворителя с максимумом в области 400 нм. Узкие сами по себе линии Ru и SiO , в силу распределения их небольшой интегральной интенсивности на широкий спектральный интервал регистрирующей системы ($\Delta\lambda = 15$ нм) «тонут в шумах» и не регистрируются на фоне континуума в спектре ОПСЛ-РД. Однако кроме континуума, в этом спектре наблюдается достаточно широкая полоса с полушириной около 80 нм и максимумом 613 нм, которая однозначно представляет собой характеристическую полосу люминесценции комплекса $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ [15]. В спектре ОПСЛ, представляющим собой только континуум, эта полоса отсутствует.

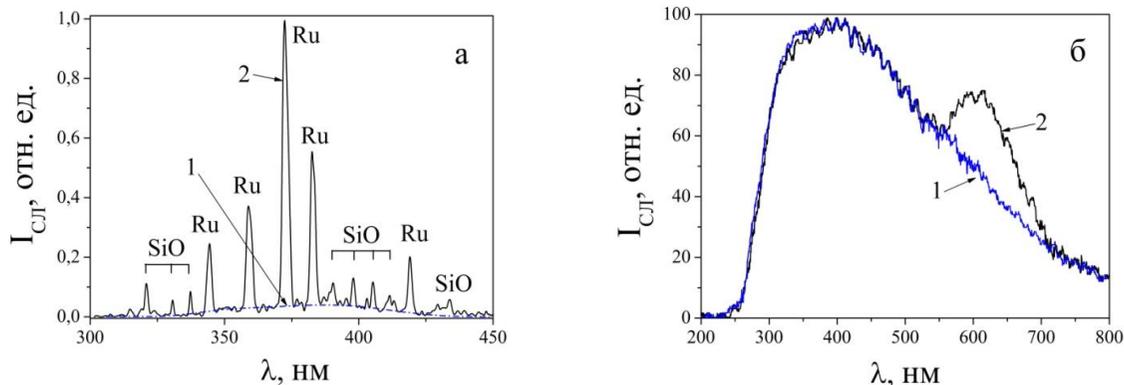


Рис. 1. Спектры СЛ $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л наночастиц SiO_2 с $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ в додекане: *а* – ОПСЛ (1), ОПСЛ-РД (2), $\Delta\lambda = 2$ нм; *б* – ОПСЛ (1), ОПСЛ-РД (2), $\Delta\lambda = 15$ нм

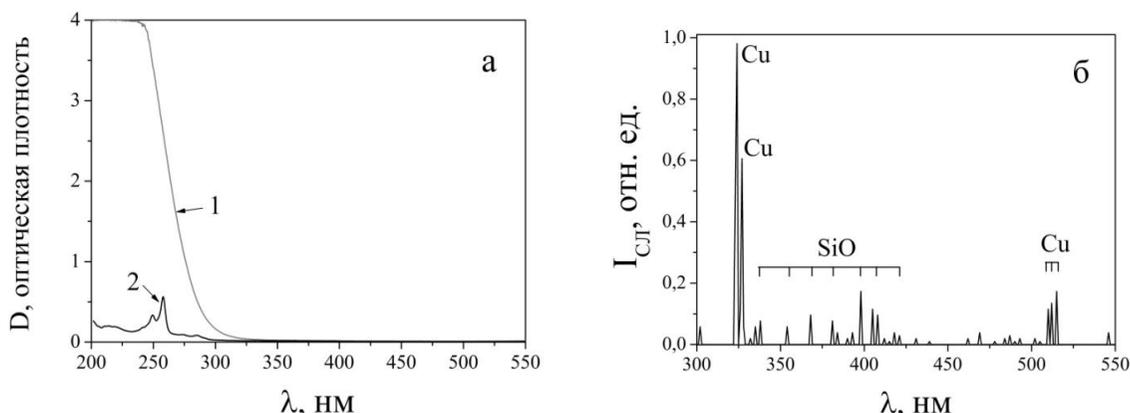


Рис. 2: *a* – спектры поглощения, $\ell = 1$ см: 1 – $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л CuSO_4 в воде, 2 – суспензия $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л наночастиц диоксида кремния с CuSO_4 в додекане; *б* – спектр ОПСЛ-РД наночастиц SiO_2 с CuSO_4 в додекане, $\Delta\lambda = 2$ нм

Ранее было показано, что свечение $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, имеющее место в его водных растворах при ОПСЛ-РД, представляет собой сонохемилюминесценцию (СХЛ), возникающую в объеме раствора в результате реакций продуктов сонолиза воды Н и ОН радикалов с этим ионом [15]. Маловероятно, чтобы подобная СХЛ возникла и в нашем случае в коллоидных суспензиях в додекане. Нет данных о близких по свойствам к Н и ОН аналогах радикальных продуктов сонолиза додекана, в объеме жидкости отсутствуют ионы $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, которые могли бы вступать в реакции с радикалами. Вероятность взаимодействия между радикалами и ионами, находящимися в составе твердых наночастиц суспензии, также ничтожно мала. Следовательно, свечение комплекса рутения в суспензии при сонолизе не является СХЛ. По нашему мнению, изложенные факты свидетельствуют о том, что при попадании в режиме ОПСЛ-РД в пузырьки наночастиц, содержащих комплекс рутения, имеет место столкновительное возбуждение в неравновесной плазме не только атомарного и молекулярного фрагментов (Ru и SiO) разложения наночастиц SiO_2 , содержащих $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, но и не подвергшегося разложению иона $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, представляющего собой неплохой люминофор. Таким образом, при одних и тех же условиях проведения СЛС объекта $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ можно определять его не только по характеристическим атомарным линиям металла (как это делали ранее для всех металлосодержащих объектов, находящихся в растворе не в виде атомов, а в виде одно- или двухзарядных ионов [1]), но и также и по полосе самого комплекса, генерируемой по механизму столкновительного возбуждения в пузырьке. Важно отме-

тить, что ранее в водных растворах наблюдалась только СХЛ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ при достаточно малых его концентрациях 10^{-6} – 10^{-4} моль/л, недостаточных для проникновения значимого количества комплекса в пузырьки для обеспечения собственного свечения и появления атомарных линий Ru. При больших концентрациях регистрации атомарных линий препятствовало сильное поглощение света окрашенным раствором в области 300–450 нм.

В случае же СЛС коллоидной суспензии нанесение $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ на пористую поверхность наночастиц диоксида кремния позволило добиться достаточной для разложения до атомов и столкновительного возбуждения люминесценции локальной концентрации комплекса рутения в пузырьке, при его проникновении в газовую полость в составе наночастиц, без существенного поглощения света в объеме суспензии, мешающего регистрации атомарных линий Ru.

Аналогично обстоит дело с растворами и суспензиями, содержащими сульфат меди. В воде сульфат меди дает интенсивную синюю окраску, которая мешает регистрации атомарных линий Cu. Примененная для СЛС Cu коллоидная суспензия наночастиц SiO_2 , содержащих CuSO_4 , оптически более прозрачна (рис. 2, *a*) и позволяет наблюдать атомарные линии меди. Так, на рис. 2, *б* приведен спектр высокого разрешения при ОПСЛ-РД такой суспензии, где впервые зарегистрирована СЛ Cu. В спектре меди две наиболее интенсивные линии расположены при 324.7 и 327.4 нм. Интенсивность других линий при 510, 515 и 521 нм находится на уровне интенсивности молекулярных линий оксида кремния.

Кроме простой регистрации и идентификации атомарных, молекулярного и ионного

эмиттеров сонолюминесценции, в данной работе сопоставлением экспериментальных и компьютерно смоделированных интенсивностей линий Ru при разных температурах (по методике, описанной в работе [14]), была оценена электронная температура, достигаемая при акустических сжатиях одиночного пузырька при ОПСЛ-РД в коллоидной суспензии в додекане: $T_e = 7000$ К. Это значение заметно меньше, чем для суспензии наночастиц SiO_2 с $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ в воде (9000 К [14]), но согласуется с T_e , найденной в растворах гексакарбонил вольфрама и хрома в додекане (6500–7500 К [13]).

Выводы. 1. Получены пригодные для сонолюминесцентно-спектроскопического анализа характеристические спектры Ru, Cu, SiO, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ при ОПСЛ-РД коллоидных суспензий пористых наночастиц SiO_2 , содержащих адсорбированные из водных растворов соли $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ и CuSO_4 с концентрацией наночастиц $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (для регистрации Ru и $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$), $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (Cu), и с концентрацией соединений металлов в исходных водных растворах $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л ($\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$), $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л (CuSO_4).

2. Измерена электронная температура, достигаемая в неравновесной пузырьковой плазме при ОПСЛ-РД (акустическое давление 1.28 бар) коллоидной суспензии наночастиц SiO_2 , содержащих $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$, в додекане: $T_e = 7000$ К.

Работа выполнена в рамках бюджетной темы № АААА-А19-119022290005-5 Института нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Литература

1. Юрченко О.И., Калинин О.С., Бакланов А.Н., Белова Е.А., Бакланова Л.В. Сонолюминесцентная спектроскопия как новый перспективный метод анализа // Ж. прикл. спектроскопии. 2016. Т. 83, № 1. С. 118–125.
2. Taylor K.J., Jarman P.D. The spectra of sonoluminescence // Aust. J. Phys. 1970. Vol. 23 (3). P. 319–334.
3. Sehgal C., Steer R.P., Sutherland R.G., Verral R.E. Sonoluminescence of argon saturated alkali metal salt solutions as a probe of acoustic cavitation // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 70. P. 2242–2248.
4. Suslick K.S., Flint E.B., Grinstaff M.W., Kemper K.A. Sonoluminescence from metal carbonyls // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97. P. 3098–3099.

5. Шарипов Г.Л., Гайнетдинов Р.Х., Абдрахманов А.М. Сонолюминесценция водных растворов солей лантанидов // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 9. С. 1866–1869.

6. Pflieger R., Cousin V., Barr N., Moisy P., Nikitenko S.I., Sonoluminescence of Uranyl Ions in Aqueous Solutions // Chem. Eur. J. 2012. Vol. 18. P. 410–414.

7. Flannigan D.J., Suslick K.S. Plasma Line Emission during Single-Bubble Cavitation // Phys. Rev. Lett. 2005. Vol. 95. P. 044301.

8. Flannigan D.J., Suslick K.S. Plasma Quenching by Air during Single-Bubble Sonoluminescence // J. Phys. Chem. A. Lett. 2006. Vol. 110 (30). P. 9315–9318.

9. Xu H., Glumac N.G., Suslick K.S. Temperature Inhomogeneity during Multibubble Sonoluminescence // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. Vol. 49. P. 1079–1082.

10. Sharipov G.L., Abdrakhmanov A.M., Gareev B.M., Tukhbatullin A.A. Sonoluminescence in the solutions of organic aromatic phosphors // J. Lumin. 2019. Vol. 215. P. 116684.

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

12. Nikitenko S.I., Pflieger R. Toward a new paradigm for sonochemistry: short review on nonequilibrium plasma observations by means of MBSL spectroscopy in aqueous solutions // Ultrason. Sonochem. 2017. Vol. 35. P. 623–630.

13. 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 // Ultrason. Sonochem. 2019. Vol. 51. P. 251–254.

14. Sharipov G.L., Abdrakhmanov A.M., Gareev B.M., Tukhbatullin A.A. Porous SiO_2 nanoparticles containing ruthenium or sulfur compounds: Sonochemical producing and sonoluminescence in aqueous suspensions // Ultrason. Sonochem. 2020. Vol. 61. P. 104842.

15. Gareev B.M., Yakshembetova L.R., Abdrakhmanov A.M., Sharipov G.L. Mechanism of the $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ single-bubble sonochemiluminescence in neutral and alkaline aqueous solutions // J. Lumin. 2019. Vol. 208. P. 99–103.

References

1. Yurchenko O.I., Kalinenko O.S., Baklanov A.N. et al. Sonoluminescence Spectroscopy as a Promising New Analytical Method // J. Appl. Spectrosc. 2016, vol. 83, pp. 105–110.
2. Taylor K.J., Jarman P.D. The spectra of sonoluminescence // Aust. J. Phys. 1970, vol. 23 (3), pp. 319–334.

3. Sehgal C., Steer R.P., Sutherland R.G., Verral R.E. Sonoluminescence of argon saturated alkali metal salt solutions as a probe of acoustic cavitation // *J. Chem. Phys.*, 1979, vol. 70, pp. 2242-2248.

4. Suslick K.S., Flint E.B., Grinstaff M.W., Kemper K.A. Sonoluminescence from metal carbonyls // *J. Phys. Chem.*, 1993, vol. 97, pp. 3098-3099.

5. Sharipov G.L., Gainetdinov R.Kh., Abdrakhmanov A.M. Sonoluminescence of aqueous solutions of lanthanide salts // *Rus. Chem. Bull.*, 2003, vol. 52, pp. 1969-1973.

6. Pflieger R., Cousin V., Barr N., Moisy P., Nikitenko S.I., Sonoluminescence of Uranyl Ions in Aqueous Solutions // *Chem. Eur. J.*, 2012, vol. 18, pp. 410-414.

7. Flannigan D.J., Suslick K.S. Plasma Line Emission during Single-Bubble Cavitation // *Phys. Rev. Lett.*, 2005, vol. 95, pp. 044301.

8. Flannigan D.J., Suslick K.S. Plasma Quenching by Air during Single-Bubble Sonoluminescence // *J. Phys. Chem. A. Lett.*, 2006, vol. 110 (30), pp. 9315-9318.

9. Xu H., Glumac N.G., Suslick K.S. Temperature Inhomogeneity during Multibubble Sonoluminescence // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, vol. 49, pp. 1079-1082.

10. Sharipov G.L., Abdrakhmanov A.M., Gareev B.M., Tukhbatullin A.A. Sonoluminescence in

the solutions of organic aromatic phosphors // *J. Lumin.*, 2019, vol. 215, p. 116684.

11. Xu H., Eddingsaas N.C., Suslick K.S., Spatial separation of cavitating bubble populations: the nanodroplet injection model // *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, vol. 131, pp. 6060-6061.

12. Nikitenko S.I., Pflieger R. Toward a new paradigm for sonochemistry: short review on nonequilibrium plasma observations by means of MBSL spectroscopy in aqueous solutions // *Ultrason. Sonochem.*, 2017, vol. 35, pp. 623-630.

13. 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 // *Ultrason. Sonochem.*, 2019, vol. 51, pp. 251-254.

14. Sharipov G.L., Abdrakhmanov A.M., Gareev B.M., Tukhbatullin A.A. Porous SiO₂ nanoparticles containing ruthenium or sulfur compounds: Sonochemical producing and sonoluminescence in aqueous suspensions // *Ultrason. Sonochem.*, 2020, vol. 61, p. 104842.

15. Gareev B.M., Yakshembetova L.R., Abdrakhmanov A.M., Sharipov G.L. Mechanism of the Ru(bpy)₃²⁺ single-bubble sonochemiluminescence in neutral and alkaline aqueous solutions // *J. Lumin.*, 2019, vol. 208, pp. 99-103.

**SONOLUMINESCENCE SPECTROSCOPY OF COLLOIDAL SUSPENSIONS:
MOLECULAR, IONIC AND ATOMIC LUMINESCENCE DURING SONOCHEMICAL
DECOMPOSITION OF SILICON DIOXIDE NANOPARTICLES CONTAINING RUTHENIUM
AND COPPER COMPOUNDS**

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

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

The article is devoted to an example of the sonoluminescence spectroscopy use, which was previously known as a method for analyzing substances from the characteristic spectra of their sonoluminescence only in true solutions, for carrying out a similar analysis of substances contained in insoluble nanoparticles in colloidal suspensions. The solutions sonolysis, that is, their irradiation with ultrasound, is accompanied by the formation of cavitation bubbles that vibrate radially at the frequency of the ultrasonic field. Volatile components of the solution enter the bubbles, evaporating from the liquid-gas interface; nonvolatile components can penetrate into the bubble as a result of the injection of solution nanodroplets into the gas phase, which occurs during intense bubble movements accompanied by their deformation. In a nonequilibrium plasma periodically forming in cavitation bubbles, destruction occurs, as well as collisional excitation of these components, followed by luminescence. It has been shown that this mechanism of sonoluminescence also operates in colloidal suspensions, where substances are present in the form of nanoparticles with sizes less than 50 nm. Such nanoparticles penetrate into moving cavitation bubbles, without destroying them, as part of nanodroplets, and then undergo decomposition in bubble plasma with the excited particles generation as emitters of characteristic sonoluminescence. In this work, we synthesized colloidal suspensions in dodecane of porous SiO₂ nanoparticles containing adsorbed Ru(bpy)₃Cl₂ and CuSO₄ salts. During moving single-bubble sonolysis for these suspensions, characteristic emission spectra of Ru and Cu atoms, SiO molecules, and Ru(bpy)₃²⁺ ions suitable for sonoluminescence spectroscopic analysis were recorded. By comparing the experimental and calculated (at different temperatures) luminescence spectra of Ru atoms, we estimated the electron temperature attained upon acoustic compression of single bubble in colloidal suspension in dodecane: T_e = 7000 K.

Key words: single-bubble sonoluminescence, silicon dioxide nanoparticles, ruthenium(II) bipyridyl complex, copper sulfate.