

УДК 539.1.044 + 544.57 + 535.37

DOI: 10.31040/2222-8349-2021-0-4-22-29

**АКТИВАЦИЯ ОДНОПУЗЫРЬКОВОЙ СОНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
И РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ Gd^{3+} и Dy^{3+} АКЦЕПТОРАМИ ЭЛЕКТРОНА
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КАК СЛЕДСТВИЕ ГЕНЕРАЦИИ ГИДРАТИРОВАННОГО
ЭЛЕКТРОНА ПРИ СОНОЛИЗЕ И РАДИОЛИЗЕ ВОДЫ**

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

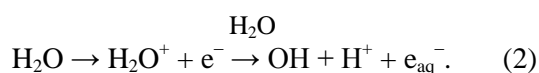
Обнаружена активация однопузырьковой сонолюминесценции в режиме движения пузырька и радиолюминесценции для ионов Gd^{3+} и Dy^{3+} в водных растворах $GdCl_3$ и $DyCl_3$ акцепторами гидратированного электрона (e_{aq}^-): ионами H^+ , Cd^{2+} и др. Данная активация аналогична ранее найденной активации акцепторами e_{aq}^- радиолюминесценции и однопузырьковой сонолюминесценции для иона Tb^{3+} . Акцепторы электронов не влияют на квантовый выход фотолюминесценции упомянутых ионов лантанидов. Они также не действуют на выход их многопузырьковой сонолюминесценции в водных растворах, поскольку e_{aq}^- не возникает в значимых количествах при многопузырьковом сонолизе. Найденные эффекты активации люминесценции ионов лантанидов интерпретированы как следствие подавления акцепторами реакций тушения (восстановления) этих соновозбужденных ионов e_{aq}^- : $*Ln^{3+} + e_{aq}^- \rightarrow Ln^{2+}$. Осуществимость данных реакций была спрогнозирована для всех ионов Ln^{3+} на основе теоретической оценки величины их свободной энергии. Обнаружение описанных эффектов активации люминесценции ионов Ln^{3+} является следствием и служит подтверждением не только известной генерации e_{aq}^- при радиолизе, но и ранее неизвестной его генерации при однопузырьковом сонолизе воды в режиме движения пузырька.

Ключевые слова: ионы лантанидов, однопузырьковая сонолюминесценция, радиолюминесценция, гидратированный электрон, тушение и активация люминесценции.

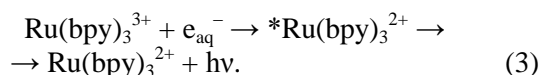
Введение. Известно, что при сонолизе (разложении под действием ультразвука) молекул воды в кавитационных пузырьках образуются радикалы Н и ОН как продукты ее гомолитической диссоциации, поступающие из пузырьков в раствор [1]:



Реакция (1) имеет место и при радиолизе воды. Кроме того, в этом случае происходит также гетеролитическая диссоциация H_2O , ведущая к образованию гидратированного электрона (e_{aq}^-) при сольватации электрона в окружающей среде [2]:



Ввиду большой схожести процессов сонолиза и радиолиза, реакция (2) постулировалась и для сонолиза воды [1]. Предпринимались попытки обнаружить сонолитическую генерацию e_{aq}^- , но в случае многопузырькового сонолиза было констатировано ее отсутствие [3]. Однако недавно, при изучении однопузырьковой сонолюминесценции в режиме движения (ОПСЛ-РД) пузырька в водном растворе комплекса $Ru(bpy)_3^{3+}$, найдено, что для данного режима сонолиза генерация e_{aq}^- действительно имеет место [4]. Это доказывает характеристическая сонохемиллюминесценция, возникающая при восстановлении комплекса рутения гидратированным электроном:



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

ЯКШЕМБЕТОВА Луиза Рузилевна, Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
e-mail: 07-luiza@mail.ru

Данная реакция (3), представляющая собой чувствительный люминесцентный зонд для обнаружения e_{aq}^- , была открыта при исследованиях импульсного радиолитического водных растворов, метода, широко применяемого для получения и изучения реакций гидратированных электронов [5]. Последний является мощным восстановителем. Стандартный потенциал e_{aq}^- равен -2.9 В [2]. Это предопределяет экзотермичность реакций восстановления многих ионов металлов в растворах и в силу этого, в частности, возможность получения ионов лантанидов в необычных валентных состояниях. Например, показано, что при импульсном радиолитическом восстановлении по реакции с e_{aq}^- до состояния Ln^{2+} такие ионы, как Sm^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+} , потенциалы для пар Ln^{3+}/Ln^{2+} которых (-1.55 , -0.35 , -1.15 В, соответственно) существенно выше потенциала e_{aq}^- [6]. По этой реакции возможно также получение из трехвалентных аналогов ионов Tm^{2+} (потенциал пары -2.3 В) и ионов Pr^{2+} , Nd^{2+} , Pm^{2+} , Dy^{2+} (потенциалы соответствующих пар около -2.6 , -2.7 В), но не Gd^{2+} (потенциал пары -3.9 В) или Tb^{2+} (потенциал пары -3.7 В) [6]. Все указанные ионы Ln^{3+} люминесцируют, энергии их возбужденных состояний лежат в интервале от 4.9 эВ (Pr^{3+}) до 1.6 эВ (Nd^{3+}) [7]. Известно, что при расчетах свободной энергии ΔG для реакции восстановления акцептора А донором электрона D по формуле Веллера:

$$\Delta G = E(D^+/D) - E(A/A^-), \quad (4)$$

потенциал акцептора $E(A/A^-)$ при участии в реакции возбужденного акцептора A^* необходимо увеличить на величину энергии его возбужденного состояния [8]. Поэтому экзотермичность (отрицательное значение ΔG) реакций восстановления A^* намного выше по величине по сравнению с реакциями А. Ввиду этого восстановление возбужденных ионов $*Ln^{3+}$ должно происходить гораздо легче по сравнению с восстановлением невозбужденных аналогов Ln^{3+} и при помощи e_{aq}^- можно восстановить из возбужденных состояний все перечисленные выше ионы лантанидов, включая даже Gd^{3+} и Tb^{3+} . Подобное восстановление должно приводить к тушению люминесценции этих ионов. При наличии в растворе акцептора гидратированного электрона, реакция восстановления которого e_{aq}^- способна конкурировать с реакцией восстановления (тушения) $*Ln^{3+}$, будет иметь место активация люминесценции Ln^{3+} вследствие подавления этого тушения.

Действительно, подобная активация люминесценции иона Tb^{3+} селективными акцепторами e_{aq}^- , такими как Cd^{2+} , H^+ , ацетон и др. была обнаружена при радиационном возбуждении (рентгенолюминесценции) тербия в водном растворе [9]. Сами по себе эти акцепторы не взаимодействуют с ионами $*Tb^{3+}$ (нет тушения или активации фотолюминесценции тербия акцепторами). Но при радиационном воздействии на водный раствор, в отличие от процесса фотовозбуждения Tb^{3+} , при котором образование e_{aq}^- в растворе отсутствует, совместно с образованием ионов $*Tb^{3+}$ при прямом действии на Tb^{3+} заряженных частиц (столкновениях с массой создаваемых при поглощении рентгеновских квантов фотоэлектронов и вторичных электронов при рентгеновском облучении) [9], генерируются также гидратированные электроны [2]. Они тушат возбужденные ионы тербия, реагируя с ними в треках заряженных частиц и околотрековых пространствах, где достаточна велика концентрация как $*Tb^{3+}$, так и e_{aq}^- , но акцепторы электрона подавляют этот процесс, активируя тем самым частично потушенную радиолюминесценцию (РЛ) иона лантанида. Недавно такая же активация люминесценции иона Tb^{3+} в присутствии акцепторов электрона была найдена и для случая однопузырькового сонолиза движущимся пузырьком водных растворов хлорида тербия [10]. Это явилось дополнительным подтверждением обнаруженной в работе [4] генерации e_{aq}^- при данном виде сонолиза водных растворов.

Поскольку оценкой по уравнению (4) спрогнозирована возможность восстановления всех возбужденных ионов Ln^{3+} , то очевидно, должно иметь место тушение e_{aq}^- их люминесценции, а следовательно, и ее активация при наличии в растворе акцепторов электрона. Настоящее сообщение посвящено поиску новых, кроме активации люминесценции Tb^{3+} , примеров эффекта активации люминесценции Ln^{3+} акцепторами электрона и показу общего характера этого явления. С этой целью рассмотрено влияние акцепторов электрона на ОПСЛ-РД и РЛ Gd^{3+} и Dy^{3+} в водных растворах.

Экспериментальная часть. Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду, перегнанную для очистки соляную кислоту, соли $GdCl_3 \cdot 6H_2O$, $DyCl_3 \cdot 6H_2O$, $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$, $CuCl_2 \cdot 5H_2O$, ацетон марки «хч». Однопузырьковую сонолюминесценцию непод-

вижного пузырька (ОПСЛ) и ОПСЛ-РД получали на установке со сферической колбой-резонатором объемом около 100 мл с приклеенными оппозитно-пьезокерамическими преобразователями для получения стоячей ультразвуковой волны на частоте около 27 кГц в растворе, заполняющем колбу. В центре колбы левитирует светящийся пузырек, акустическое давление в этой области при ОПСЛ (1.2 бар) и ОПСЛ-РД (1.32 бар) контролировалось микрофоном, откалиброванным по показаниям гидрофона 8103 Bruel & Kjaer. Свет от пузырька подавался через оптоволоконный кварцевый световод на входную щель спектрофлуориметра Aminco Bowman. Многопузырьковую сонолюминесценцию на частоте 20 кГц при поглощаемой мощности 20 Вт возбуждали с помощью ультразвукового диспергатора Ace Glass с погружным титановым волноводом. Полученные спектры сонолюминесценции (СЛ) приведены без поправок на спектральную чувствительность регистрирующей системы, так как их отсутствие не влияет на достижение целей работы. Подробнее описание установки, методики подготовки растворов, получения и обработки спектров СЛ приведено в работе [10]. Радиоломинесценцию возбуждали в заполненной исследуемым раствором тонкостенной полиэтиленовой кювете объемом 2 мл с помощью коллимированного пучка излучения от микрофокусной рентгеновской трубки БСМ-1 с медным зеркалом анода под напряжением 45 кВ. Свет РЛ поступал на входную щель сканирующего монохроматора МДР-23, в качестве регистратора свечения использовался счетчик фотонов PCU-100. Спектры фотолуминесценции (ФЛ) растворов регистрировались на спектрофлуориметре Fluorolog-3, спектры поглощения – на спектрофотометре Shimadzu 1800. Фотографии люминесцирующего пузырька получены цифровой фотокамерой Nikon 3000D.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 и 2 приведены спектры ОПСЛ и ОПСЛ-РД для растворов $GdCl_3$ и $DyCl_3$ в воде и 1М соляной кислоте. На всех спектрах присутствует обычная для водных растворов бесструктурная широкая полоса «континуума растворителя» в области от 200 до 800 нм и более с максимумом около 400 нм. Фактически это многоэммитерная полоса света, испускаемого неравновесной плазмой, возникающей в пузырьке при акустических колебаниях [11]. Для спектров ОПСЛ и ОПСЛ-РД

в растворе $DyCl_3$ на полосе континуума заметен «провал» в области 300–400 нм с минимальной интенсивностью континуума около 350 нм. Данный провал связан с поглощением света ионом Dy^{3+} в указанной области спектра, которое на спектре поглощения (рис. 2, спектр 4) видно в виде близкорасположенных линий с максимальным значением оптической плотности около 350 нм. Эти линии поглощения, неразрешимые на спектрах СЛ при использованном для их регистрации низком спектральном разрешении ($\Delta\lambda = 20$ нм), сливаются и формируют указанный провал. На спектрах ОПСЛ и ОПСЛ-РД в растворе $GdCl_3$ провалы на полосе континуума, связанные с поглощением света в растворе ионом Gd^{3+} , отсутствуют.

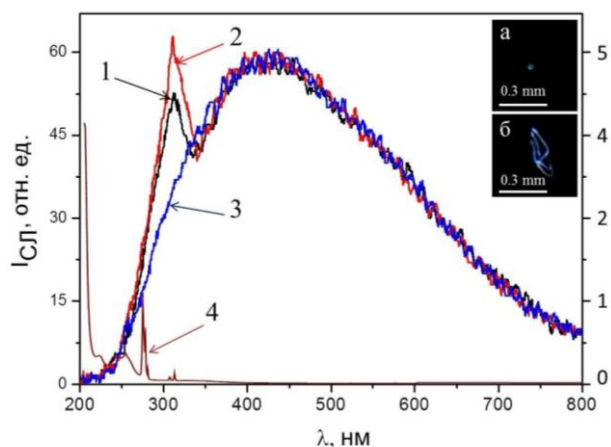


Рис. 1. Спектры: 1 – ОПСЛ-РД 1 М раствора $GdCl_3$ в воде; 2 – ОПСЛ-РД 1 М раствора $GdCl_3$ в 1 М HCl ; 3 – ОПСЛ 1 М раствора $GdCl_3$ в воде. Спектр поглощения 1 М раствора $GdCl_3$ в воде – 4, $\ell = 1$ см. Фото: а – ОПСЛ, б – ОПСЛ-РД, $S = 0.1$ с

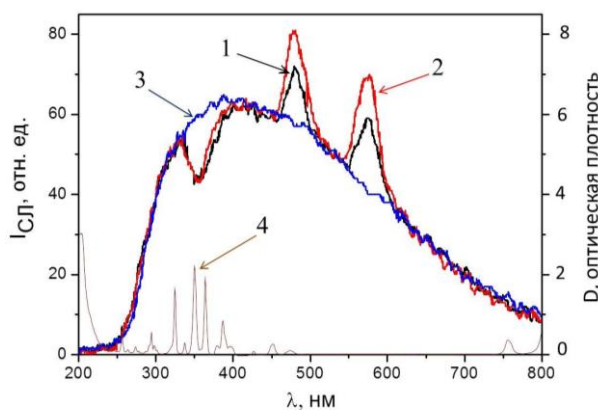


Рис. 2. Спектры: 1 – ОПСЛ-РД 1 М раствора $DyCl_3$ в воде; 2 – ОПСЛ-РД 1 М раствора $DyCl_3$ в 1 М HCl ; 3 – ОПСЛ 1 М раствора $DyCl_3$ в воде. Спектр поглощения 1 М раствора $DyCl_3$ в воде – 4, $\ell = 1$ см

Активация люминесценции ионов лантанидов акцепторами электрона в растворах при соно-, фото- и радиационном возбуждении

Ион, λ (нм)	Вид возбуждения	Акцептор	Концентрация акцептора, М	$(I_{\text{акц}}/I_0)^a$
Gd^{3+} , 310	ОПСЛ-РД	H^+	1.0	1.52
			0.3	1.31
			0.01	1.06
		Cd^{2+}	0.5	1.50
			0.08	1.14
	РЛ ^б	H^+	1.0	1.18
			0.05	1.05
		Cd^{2+}	0.5	1.14
	ФЛ ^в	H^+	1.0	1.0
		Cd^{2+}	0.5	1.0
Dy^{3+} , 480	ОПСЛ-РД	H^+	1.0	1.58
			0.5	1.38
			0.1	1.15
			0.01	1.06
		Cd^{2+}	0.5	1.5
			0.01	1.07
	РЛ ^б	H^+	1.0	1.14
		Cd^{2+}	0.5	1.18
		Cu^{2+}	0.05	1.04
		ацетон	1.0	1.31
	ФЛ ^г	H^+	1.0	1.04
		Cd^{2+}	0.5	1.0
		Cu^{2+}	0.05	1.0
		ацетон	1.0	1.05

Примечания: ^а – I_0 – интегральная интенсивность без акцептора, $I_{\text{акц}}$ – интегральная интенсивность при данной концентрации акцептора; ^б – рентген, 45 кэВ макс.; ^в – $\lambda_{\text{возб}} = 273$ нм; ^г – $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм

Использованное спектральное разрешение для представленных спектров СЛ достаточно для разделения наиболее интенсивных отдельных узких полос (квазилиний) люминесценции ионов лантанидов, обязанных переходам внутри 4f оболочки этих ионов, если таковая люминесценция возникает при соновозбуждении растворов. Оказалось, что данная люминесценция действительно имеет место в режиме ОПСЛ-РД. В этом режиме в растворах наблюдаются соответствующие квазилинии, соответствующие по положению квазилиниям в спектрах ФЛ ионов гадолиния и тербия. Они проявляются в виде отдельных максимумов на фоне континуума ОПСЛ-РД, соответствующих переходам ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ (310 нм) для иона Gd^{3+} (рис. 1, спектр 1, 2) и ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ (480 нм), ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ (570 нм) для иона Dy^{3+} (рис. 2, спектр 1, 2).

Данная СЛ возникает в результате действия механизма инъекции наночапель раствора

в пузырек [12]. Суть его в следующем. Малолетучие растворенные вещества, в том числе неорганические соли лантанидов, плохо проникают в возникающие при сонолизе жидкостей кавитационные пузырьки путем обычного испарения через поверхность раздела жидкость–газ, особенно, если при акустических колебаниях сохраняется сферическая форма этой поверхности, как в случае ОПСЛ неподвижного пузырька. В то же время, если пузырьки (или один пузырек при ОПСЛ-РД) интенсивно перемещаются, то они деформируются, на них возникают поверхностные волны и формируются микропотоки, вносящие мельчайшие капли раствора в горячий газовый объем. Проникнув в пузырек в составе этих наночапель, ионы лантанидов становятся частью формирующейся в нем неравновесной плазмы и подвергаются столкновительному возбуждению при соударениях с другими частицами с

последующей излучательной дезактивацией, т.е. люминесценцией [13].

Особо отметим, что в режиме ОПСЛ, т.е. без трансляционных перемещений пузырька, люминесценция ионов гадолиния и диспрозия не зарегистрирована. Она не наблюдается, несмотря даже на возможное поглощение и переизлучение этими ионами в объеме раствора испускаемого пузырьком части континуума в УФ области спектра. Этот механизм сонофотоллюминесценции (СФЛ) проявился при ОПСЛ и внес небольшой вклад в интенсивность ОПСЛ-РД иона лантанида, дополнительный к вкладу механизма столкновительного возбуждения, в случае ионов Tb^{3+} [10], для которых характерно наличие как заметного поглощения части континуума, так и достаточно большого квантового выхода ФЛ $\phi \sim 0.1$ [7]. Для ионов Gd^{3+} с примерно таким же, как и у ионов Tb^{3+} , значением ϕ , СФЛ ниже порога регистрации в наших экспериментальных условиях из-за значительно меньшего, чем для Tb^{3+} поглощения континуума в УФ области [14]. В случае же Dy^{3+} , несмотря на хорошо заметное по провалу в спектрах ОПСЛ и ОПСЛ-РД поглощение части континуума, вклад СФЛ неощутим из-за слишком малого значения ϕ , всего 0.004 [7].

Как можно видеть из рис. 1 и 2 в присутствии 1 М сильно диссоциирующей кислоты HCl, т.е. при наличии в растворе ионов H^+ примерно в той же концентрации 1 М, имеет место заметное увеличение интенсивности квазилиний гадолиния и диспрозия при ОПСЛ-РД, возникающей по механизму столкновительного возбуждения в пузырьке, примерно на 50–60%. Ион H^+ является прекрасным селективным акцептором гидратированного электрона [2]. Константа скорости его реакции (5) с гидратированным электроном:



очень высока, $k_5 = 2.3 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, тогда как с другими радикальными продуктами радиолиза воды H и OH, H^+ практически не реагирует (константы скорости реакций e_{aq}^- с ними ниже k_5 на много порядков [2]). Такими же свойствами обладают и некоторые другие акцепторы e_{aq}^- , например, ионы Cd^{2+} , Cu^{2+} , ацетон (константы скорости реакции этих акцепторов с e_{aq}^- равны соответственно $5.1 \cdot 10^{10}$, $3.5 \cdot 10^{10}$, $6.6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ [2]).

Как оказалось, все эти акцепторы приводят, как и H^+ , к росту интенсивности квазилиний га-

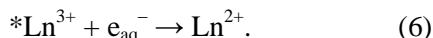
долиния и диспрозия, т.е. эффекту активации их люминесценции и не только при соно-, но и при радиационном возбуждении (рис. 3). Некоторые данные по действию акцепторов на ОПСЛ-РД и РЛ приведены также в таблице.

По данным этой таблицы следует, что активирующее действие акцепторов заметно уже при достаточно низких их концентрациях, порядка $10^{-3} - 10^{-2} \text{ M}$. С ростом концентрации до примерно 0.5 – 1 М это действие переходит в режим насыщения, как это было показано ранее для случаев РЛ и ОПСЛ-РД ионов Tb^{3+} [9, 10]. Такая закономерность характерна для случаев конкурентного подавления акцепторами реакций взаимодействия e_{aq}^- с другими веществами (в нашем случае с $*Lp^{3+}$) [2,9]. Из таблицы, где приведены результаты воздействия акцепторов и на ФЛ, при возбуждении которой гидратированные электроны не образуются, также видно, что сами по себе акцепторы практически не воздействуют с ионами $*Lp^{3+}$. Небольшое увеличение интенсивности квазилиний люминесценции (без изменений в спектрах поглощения) было зарегистрировано лишь для ФЛ Dy^{3+} в присутствии 1 М HCl и ацетона. Однако влияние этого акцептора на СЛ и РЛ диспрозия намного превышает величину их влияния на ФЛ, т.е. непосредственно на $*Dy^{3+}$.

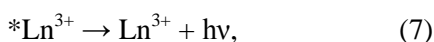
Рис. 4 также иллюстрирует отсутствие влияния H^+ (в концентрации до 1М) на эффективность столкновительного возбуждения и люминесценции различных эмиттеров в пузырьке при ОПСЛ-РД. Здесь показано, что несмотря на очевидное попадание ионов H^+ в пузырьки по механизму инъекции нанокпель, наличие их в составе пузырьковой плазмы не оказывает заметного действия ни на интенсивность континуума воды, ни на интенсивность линии атомарного натрия (аналогичный результат был получен и для 0.5 М Cd^{2+}).

Все эти плазменные эмиттеры возникают и испытывают излучательную дезактивацию после возбуждения за короткое время (порядка 10^{-9} c) внутри пузырька. Что же касается ионов лантанидов, люминесценция которых обусловлена переходами внутри 4f электронной оболочки (f-f ионы, такие как Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+}), то запрещенный характер этих переходов обуславливает длительное время жизни их в возбужденном состоянии в интервале от нескольких (Dy^{3+}) до сотен (Gd^{3+} , Tb^{3+}) микросекунд [7]. Вследствие этого эти ионы $*Lp^{3+}$ за время их жизни частично успевают покинуть пузырек, особенно в

режиме ОПСЛ-РД, поскольку из-за деформаций его сферической формы при трансляционных перемещениях имеет место не только инжекция нанокapель раствора в газовый объем, но и обратный процесс поступления содержимого пузырька в раствор [15]. В результате часть ионов $*\text{Ln}^{3+}$ дезактивируется в пузырьке, а часть – в растворе. Данная часть будет реагировать с e_{aq}^- , возникающими в растворе после инжекции электронов из пузырька (время сольватации $< 10^{-12}$ с [2]):



Эта реакция, конкурентная относительно реакции излучения фотонов:



ведет к тушению характеристической люминесценции лантанидов. Таким образом, наблюдаемая ОПСЛ-РД ионов Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} является частично потушенной. Присутствие в растворе акцептора электрона, например H^+ , ведет к ликвидации e_{aq}^- по реакции типа (5) и, соответственно, к активации данной потушенной люминесценции.

При радиационном воздействии на раствор кавитационные пузырьки отсутствуют и разделение на «пузырьковую» и «растворную» стадии дезактивации $*\text{Ln}^{3+}$ не возникает, но в целом имеет место, как и при сонолизе, совместное образование $*\text{Ln}^{3+}$ и e_{aq}^- в малых локальных областях пространства с последующими реакциями между ними и изменением концентраций этих реагентов не только в результате данных реакций, но и вследствие диффузионного «расползания» зон контакта между ними. Поэтому закономерности тушения $*\text{Ln}^{3+}$ и активации их люминесценции при РЛ и ОПСЛ-РД очень схожи, что отражается и в подобии этих наблюдаемых эффектов при двух способах возбуждения.

Особо отметим, что, как ранее отмечено во введении к статье, при многопузырьковом сонолизе генерация e_{aq}^- отсутствует. В соответствии с этим следовало ожидать и отсутствия эффектов активации люминесценции Ln^{3+} акцепторами электрона. Специальная проверка показала справедливость данного предположения. Добавки H^+ и Cd^{2+} не оказали влияния на интенсивность многопузырьковой СЛ ионов Gd^{3+} и Dy^{3+} , имеющей место в отличие от ОПСЛ-РД благодаря наличию движущихся пузырьков при этом виде сонолиза. Ранее такой же результат был получен в случае ионов Tb^{3+} [10].

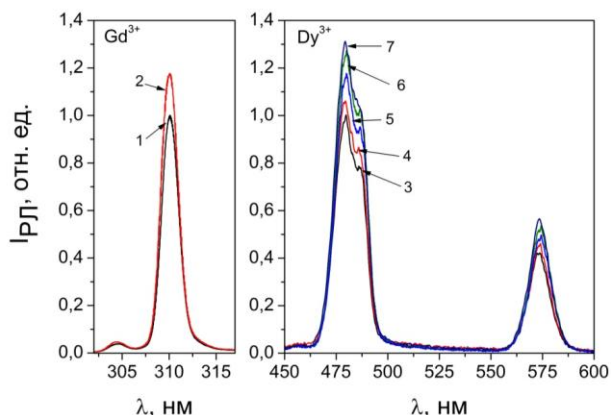


Рис. 3. Спектры радиолуминесценции растворов: 1 – 1 М GdCl_3 в воде; 2 – 1 М GdCl_3 в 1М водном растворе HCl ; 3 – 1 М DyCl_3 в воде; 4 – 1 М DyCl_3 в 0.05 М водном растворе CuSO_4 ; 5 – 1 М DyCl_3 в 1 М водном растворе HCl ; 6 – 1 М DyCl_3 в 0.5 М водном растворе CdCl_2 ; 7 – 1 М DyCl_3 в 1 М водном растворе ацетона

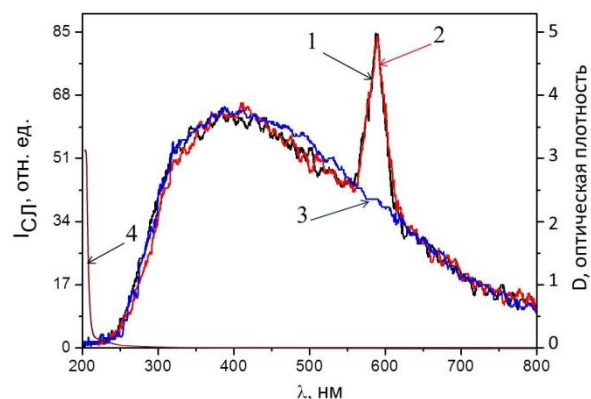


Рис. 4. Спектры: 1 – ОПСЛ-РД 1 М раствора NaCl в воде; 2 – ОПСЛ-РД 1 М раствора NaCl в 1 М HCl ; 3 – ОПСЛ 1 М раствора NaCl в воде. Спектр поглощения 1 М раствора NaCl в воде – 4, $l = 1$ см

Таким образом, налицо эффекты активации люминесценции ионов Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} в водных растворах при радио- и соновозбуждении в режиме ОПСЛ-РД в присутствии акцепторов гидратированного электрона, обусловленные подавлением акцепторами имеющей место реакции тушения возбужденных ионов лантанидов $*\text{Ln}^{3+} + e_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{Ln}^{2+}$. Общий характер данного явления является следствием и подтверждением того, что при этих двух способах воздействия на растворы, в них наряду со столкновительным возбуждением эмиттеров генерируется e_{aq}^- . Данная генерация при однопузырьковом сонолизе воды движущимся пузырьком, в отличие от ее радиоллиза, ранее не была общеизвестным фактом.

Работа выполнена в рамках бюджетной темы Института нефтехимии и катализа УФНЦ РАН (№ АААА-А19-119022290005-5). Спектрофотометрические исследования проводились на оборудовании Центра коллективного пользования «Агидель» Института нефтехимии и катализа (Уфимский федеральный научный центр РАН).

Литература

1. Маргулис М.А. Основы звукохимии. Химические реакции в акустических полях. М.: Высшая школа, 1984. 272 с.
2. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. М.: Наука, 1986. 440 с.
3. Mišik V., Riesz P. Effect of Cd^{2+} on the $\cdot\text{H}$ atom yield in the sonolysis of water. Evidence against the formation of hydrated electrons // *J. Phys. Chem. A*. 1997. V. 101. P. 1441–1444.
4. Sharipov G.L., Yakshembetova L.R., Abdrakhmanov A.M., Gareev B.M. Sonochemiluminescence of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ in aqueous solutions. Evidence of the formation of hydrated electrons during the single-bubble sonolysis in a neutral aqueous medium // *Ultrason. Sonochem.* 2019. V. 58. P. 104674.
5. Martin J., Hart E., Adamson A., Gafney H., and Halpern J. Chemiluminescence from the Reaction of the Hydrated Electron with Tris(bipyridyl)ruthenium(III) // *J. Am. Chem. Soc.* 1972. V. 94. P. 9238–9240.
6. Пикаев А.К., Шилов В.П., Спицын В.И. Радиолит водных растворов лантанидов и актинидов. М.: Наука, 1983. 240 с.
7. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантанидов. Киев: Наукова Думка, 1989. 256 с.
8. Kavarnos G.J., Turro N.J. Photosensitisation by reversible electron transfer: theories, experimental evidence, example // *Chem. Rev.* 1986. V. 86 (2). P. 401–449.
9. Казаков В.П., Шарипов Г.Л. Радиолуминесценция водных растворов. М.: Наука, 1986. 136 с.
10. Sharipov G.L., Gareev B.M., Abdrakhmanov A.M. Confirmation of hydrated electrons formation during the moving single-bubble sonolysis: Activation of Tb^{3+} ion sonoluminescence by e_{aq} acceptors in an aqueous solution // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2020. V. 402. P. 112800.
11. 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. V. 35. P. 623–630.
12. 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.
13. Шарипов Г.Л., Абдрахманов А.М., Гареев Б.М. Люминесценция ионов Tb^{3+} и Gd^{3+} при сонолизе в режиме движущегося одиночного пузырька в водных растворах TbCl_3 и GdCl_3 // *ЖТФ*. 2013. Т. 83 (2). С. 107–110.
14. Шарипов Г.Л., Гареев Б.М., Абдрахманов А.М. Однопузырьковая сонолюминесценция водных растворов хлоридов лантанидов и модели сонохимии нелетучих солей металлов // *Письма в ЖЭТФ*. 2010. Т. 91 (11). С. 634–638.
15. Шарипов Г.Л., Абдрахманов А.М., Гареев Б.М. Визуализация двух видов свечения в акустическом поле в жидкости // *Письма в ЖТФ*. 2019. Т. 45 (23). С. 7–9.

References

1. Margulis M.A. Fundamentals of sound chemistry. Chemical reactions in acoustic fields. Moscow: Higher school, 1984, 272 p. [in Russian]
2. Pikayev A.K. Modern radiation chemistry. Radiolysis of gases and liquids. Moscow: Nauka, 1986, 440 p. [in Russian]
3. Mišik V., Riesz P. Effect of Cd^{2+} on the $\cdot\text{H}$ atom yield in the sonolysis of water. Evidence against the formation of hydrated electrons // *J. Phys. Chem. A*, 1997, vol. 101, pp. 1441–1444.
4. Sharipov G.L., Yakshembetova L.R., Abdrakhmanov A.M., Gareev B.M. Sonochemiluminescence of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ in aqueous solutions. Evidence of the formation of hydrated electrons during the single-bubble sonolysis in a neutral aqueous medium // *Ultrason. Sonochem.* 2019, vol. 58, pp. 104674.
5. Martin J., Hart E., Adamson A., Gafney H., and Halpern J. Chemiluminescence from the Reaction of the Hydrated Electron with Tris(bipyridyl)ruthenium(III) // *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, vol. 94, pp. 9238–9240.
6. Pikayev A.K., Shilov V.P., Spitsyn V.I. Radiolysis of aqueous solutions of lanthanides and actinides. Moscow: Nauka, 1983, 240 p. [in Russian]
7. Poluektov N.S., Kononenko L.I., Efyryushina N.P., Belyukova S.V. Spectrophotometric and luminescent methods for the determination of lanthanides. Kiev: Naukova Dumka, 1989, 256 p. [in Russian]
8. Kavarnos G.J., Turro N.J. Photosensitisation by reversible electron transfer: theories, experimental evidence, example // *Chem. Rev.*, 1986, vol. 86 (2), pp. 401–449.
9. Kazakov V.P., Sharipov G.L. Radioluminescence of aqueous solutions. Moscow: Nauka, 1986, 136 p.
10. Sharipov G.L., Gareev B.M., Abdrakhmanov A.M. Confirmation of hydrated electrons formation during the moving single-bubble sonolysis: Activation of Tb^{3+} ion sonoluminescence by e_{aq} acceptors in an aqueous solution // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2020, vol. 402, pp. 112800.

11. 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.

12. 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.

13. Sharipov G.L., Abdrakhmanov A.M., Gareev B.M. Luminescence of Tb³⁺ and Gd³⁺ ions during sonolysis in the mode of a moving single bubble in

aqueous solutions of TbCl₃ and GdCl₃ // *Tech. Phys.*, 2013, vol. 58 (2), 255 p.

14. Sharipov G.L., Gareev B.M., Abdrakhmanov A.M. Single-bubble sonoluminescence of aqueous solutions of lanthanide chlorides and models of the sonochemistry of nonvolatile metal salts // *Jetp Lett.*, 2010, vol. 91, pp. 566–569.

15. Sharipov G.L., Abdrakhmanov A.M., Gareev B.M. Visualization of Luminescence of Two Types in an Acoustic Field in a Liquid // *Tech. Phys. Lett.*, 2019, vol. 45, pp. 1175–1177.



ACTIVATION OF SINGLE-BUBBLE SONOLUMINESCENCE AND RADIOLUMINESCENCE OF Gd³⁺ AND Dy³⁺ IONS BY ELECTRON ACCEPTORS IN AQUEOUS SOLUTIONS AS CONSEQUENCE OF THE HYDRATED ELECTRON GENERATION DURING WATER SONOLYSIS AND RADIOLYSIS

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

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

Discovered the activation of moving single-bubble sonoluminescence and radioluminescence for Gd³⁺ and Dy³⁺ ions in aqueous solutions of GdCl₃ and DyCl₃ by the acceptor of a hydrated electron (e_{aq}⁻): H⁺, Cd²⁺, etc. This activation is similar to the previously found activation by acceptors of e_{aq}⁻ radioluminescence and single-bubble sonoluminescence for the Tb³⁺ ion. Electron acceptors do not affect the quantum yield of the said lanthanide ions photoluminescence. They also do not affect the yield of their multibubble sonoluminescence in aqueous solutions, since e_{aq}⁻ does not appear in significant amounts during multibubble sonolysis. The found luminescence activation effects of lanthanide ions are interpreted as a consequence of the suppression of the quenching (reduction) reactions of these electronically excited ions e_{aq}⁻: *Ln³⁺ + e_{aq}⁻ → Ln²⁺ by acceptors. The feasibility of these reactions was predicted for all Ln³⁺ ions based on a theoretical estimate of their free energy. The discovery of the described effects of activation of the luminescence of Ln³⁺ ions is a consequence and serves as confirmation of not only the known generation of e_{aq}⁻ during radiolysis, but also its previously unknown generation during moving single-bubble sonolysis of water.

Key words: lanthanide ions, single-bubble sonoluminescence, radioluminescence, hydrated electron, quenching and activation of luminescence.