

УДК 535.378+544.576

DOI: 10.31040/2222-8349-2018-0-4-48-54

О МЕХАНИЗМЕ ТУШЕНИЯ СОНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНА ТЬ³⁺ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ИОНАМИ NO₃⁻ И NO₂⁻

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

Для выявления причин аномального тушащего действия NO₃⁻ на сонолюминесценцию Tb³⁺ в водных растворах проведено сравнительное изучение тушения фото- и сонолюминесценции тербия в растворах TbCl₃ в присутствии NaNO₃ и NaNO₂. Ион нитрита может быть примесью в растворах нитрата натрия, а также возникает при сонолизе этих растворов в результате сонохимической конверсии NO₃⁻ → NO₂⁻. Данный ион тушит как фото- ($k = 2.7 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), так и сонолюминесценцию тербия при концентрациях тушителя 10⁻⁵–10⁻³ М. Однако накопление NO₂⁻ в концентрации, необходимой для заметного тушения люминесценции Tb³⁺ при используемой мощности ультразвука 1 Вт/мл происходит за десятки минут. Ион нитрата не тушит фотолюминесценцию тербия при возбуждении вне области поглощения света ионом NO₃⁻, но при концентрациях более 10⁻² М «мгновенно» (без периода времени накопления тушителя – NO₂⁻) тушит сонолюминесценцию тербия. В этой области концентраций становится существенным попадание добавок в кавитационные пузырьки. Полное тушение сонолюминесценции тербия имеет место в растворах ≥ 1 М NaNO₃. Предложен вероятный механизм тушения сонолюминесценции тербия ионом NO₃⁻. Тушение наиболее эффективно в кавитационных пузырьках и тонких, прилегающих к ним, слоях раствора, где возникает основная часть электронно-возбужденных ионов *Tb³⁺ при столкновениях с горячими частицами – продуктами сонолиза в газовой фазе пузырьков. Это тушение обусловлено также происходящей в этой области пузырьковой жидкости термической конверсией NO₃⁻ в NO₂⁻ и дезактивацией *Tb³⁺ в результате реакции безызлучательного переноса энергии на триплетный уровень NO₂⁻. Отмеченная «мгновенность» тушения обусловлена образованием NO₂⁻ из NO₃⁻ в непосредственной близости от иона Tb³⁺ – в его внешней координационной сфере. Перенос энергии с *Tb³⁺ на NO₂⁻ и последующая безызлучательная дезактивация триплетного иона нитрита объясняет и эффективное тушение сонолюминесценции тербия непосредственно в растворах NO₂⁻.

Ключевые слова: многопузырьковая сонолюминесценция, тушение сонолюминесценции, хлорид тербия, нитрат тербия, нитрат ион, нитрит ион.

Введение. В спектре многопузырьковой сонолюминесценции (далее просто сонолюминесценции, СЛ) насыщенных воздухом концентрированных (0.1–1 М) водных растворов TbCl₃ наблюдаются характерные максимумы люминесценции электронно-возбужденного иона Tb³⁺ (*Tb³⁺). Они регистрируются на фоне континуума, обусловленного высвечиванием в кавитационных пузырьках электронно-возбужденных продуктов сонолиза воды (ОН*, H₂O*). В растворе 1 М Tb(NO₃)₃ люминесценция тер-

бия отсутствует, наблюдается только континуум СЛ [1]. Данный факт нельзя объяснить конкурентным поглощением ионом NO₃⁻ той УФ части континуума, поглощение которой акваионом тербия могло бы возбудить его люминесценцию. В работах [1–4] показано, что вклад подобного механизма сонофотолюминесценции в СЛ Tb³⁺ незначителен. Сонолюминесценция тербия возникает в растворах TbCl₃ главным образом, как и сама пузырьковая люминесценция континуума, вследствие возбуждения эмиттеров

ШАРИПОВ Глюс Лябибович – д.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,

e-mail: glus@anrb.ru

ЯКШЕМБЕТОВА Луиза Рузилевна, Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,

e-mail: 07-luiza@mail.ru

АБДРАХМАНОВ Айрат Маратович – к.ф.-м.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,

e-mail: abdrakhmanov@rambler.ru

ТУХБАТУЛЛИН Адис Анисович – к.ф.-м.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,

e-mail: adis0501@mail.ru

ГАРЕЕВ Булат Махмутович – к.ф.-м.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,

e-mail: gareev-bulat@ya.ru

(в том числе и Tb^{3+}) при неупругих соударениях с «горячими» частицами, существующими в газовой фазе пузырьков. С последними взаимодействуют нелетучие ионы лантанида, находящиеся в тонком слое на границе раздела «жидкость–газ» при их достаточно высокой концентрации (более 10^{-2} М), или же попадающие непосредственно в деформированные при движениях пузырьки по механизму инъекции нанокпель раствора [5]. Поэтому в работе [1] было предположено, что наблюдаемое тушение СЛ в растворе нитрата тербия вызвано специфическим (связанном с внутривузырьковыми процессами при сонолизе) действием NO_3^- на люминесценцию тербия.

Настоящая работа посвящена проверке данной гипотезы с целью выявления механизма обнаруженного эффекта тушения СЛ посредством сравнительного изучения тушения фото- и сонолюминесценции тербия в присутствии NO_3^- и NO_2^- (как возможной примеси в растворах нитрата).

Экспериментальная часть. Для приготовления исследуемых растворов использовалась дважды дистиллированная вода, соли $TbCl_3 \cdot 6H_2O$, $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, $NaNO_3$, $NaNO_2$ марки «хч».

Сонолиз растворов объемом 20 мл проводили в стальных цилиндрических термостатируемых реакторах с боковым или нижним кварцевым окошком для вывода излучаемого света, при помощи погружного титанового волновода ультразвукового (УЗ) диспергатора Ace Glass, снабженного детектором излучаемой мощности. Типичное значение удельной мощности УЗ частотой 20 кГц – $1 \text{ Вт} \cdot \text{мл}^{-1}$. Спектры СЛ и фотолюминесценции (ФЛ) растворов регистрировали при помощи спектрофлуориметра Aminco Bowman (ФЭУ 1Р28), спектры поглощения – спектрофотометром Perkin Elmer Lambda 750 UV/VIS. Среднюю длительность ФЛ тербия (τ) измеряли на осциллографическом тауметре при возбуждении импульсным азотным лазером ($\lambda_{\text{ex}} = 337 \text{ нм}$, $\Delta t = 10 \text{ нс}$) или импульсной лампой ИФК-120 в комбинации с монохроматором МУМ ($\lambda_{\text{ex}} = 219$ и 490 нм , $\Delta t = 1 \text{ мкс}$).

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены спектры СЛ растворов хлорида и нитрата тербия в воде, насыщенном воздухом¹, а

¹ В спектре сонолюминесценции воды и водных растворов, насыщенных воздухом, отсутствует четко выраженный максимум люминесценции радикала ОН 310 нм, обычно регистрируемый на фоне остальной части континуума при насыщении растворов аргоном.

на рис. 2 – спектры поглощения некоторых из этих растворов, растворов $NaNO_3$ и ФЛ нитрата тербия. Видно, что спектр СЛ раствора $Tb(NO_3)_3$ является континуумом с несколько большей интенсивностью свечения в максимуме по сравнению с интенсивностью континуума в спектре раствора $TbCl_3$, в котором присутствуют также основные максимумы иона Tb^{3+} : 490 и 545 нм (переходы $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$). Широкая многоэммитерная полоса континуума в растворе $Tb(NO_3)_3$ несколько сужена из-за сдвига ее коротковолновой границы. Этот сдвиг вызван поглощением УФ излучения ($< 350 \text{ нм}$) ионом нитрата (рис. 2, кривые 4–6). Он хорошо заметен и при сравнении спектров СЛ растворов $TbCl_3$ концентрацией 0.2 М в отсутствие и присутствии 1 М $NaNO_3$ (рис. 1, спектры 1, 4). В этих спектрах максимумы тербия наблюдаются, очевидно, и тушащее влияние на них иона NO_3^- .

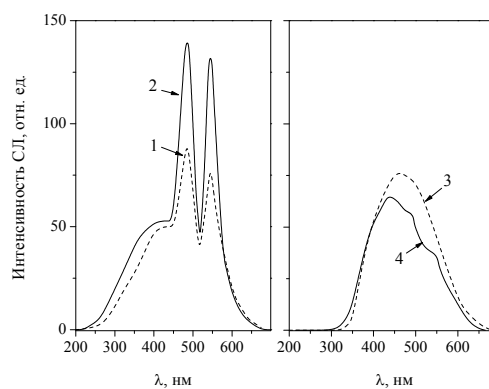


Рис. 1. Спектры СЛ водных растворов: $TbCl_3$ 0.2 М – (1), 1 М – (2); $Tb(NO_3)_3$ 1 М – (3); $TbCl_3$ 0.2 М и 1 М $NaNO_3$ – (4). $\Delta\lambda = 10 \text{ нм}$, $t = 4 \pm 2^\circ\text{C}$; ординаты спектров 1 и 4 умножены на коэффициент 2.5

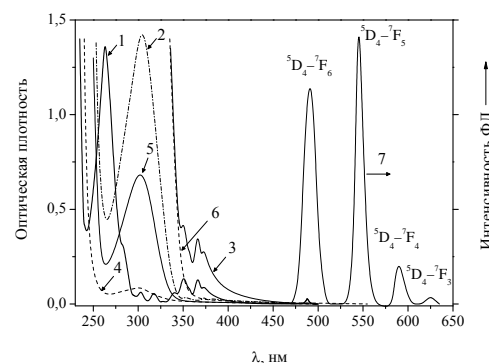


Рис. 2. Спектры поглощения водных растворов в кювете $l = 1 \text{ см}$: $TbCl_3$ 1 М – (1); $Tb(NO_3)_3$ 0.1 М – (2), 1 М – (3); $NaNO_3$ 0.01 М – (4), 0.1 М – (5), 1 М – (6). Спектр ФЛ 1 М $Tb(NO_3)_3$ – (7), $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ нм}$, $\Delta\lambda = 5 \text{ нм}$. Температура всех растворов 20°C

Присутствие максимумов тербия с некоторой долей уверенности можно констатировать и для растворов $Tb(NO_3)_3$ концентрацией 0.1–0.2 М. При больших концентрациях возможная характеристическая СЛ Tb^{3+} на фоне растущей с концентрацией соли интенсивности континуума в растворах нитрата тербия оказалась меньше погрешностей измерения.

На рис. 3 представлены результаты, полученные при изучении влияния $NaNO_3$ на интенсивность СЛ $TbCl_3$ и интенсивность континуума воды. При концентрациях $NaNO_3$ 10^{-3} – 10^{-2} М наблюдается незначительное уменьшение интенсивности СЛ тербия и континуума. В области 0.01 – 1 М $NaNO_3$ интенсивность СЛ тербия продолжает падать, а интенсивность свечения воды растет. Похожее влияние иона нитрата на интенсивность СЛ воды получено в работе [6]. Общий поток СЛ воды уменьшался при концентрациях азотной кислоты до 0.1 М, а при дальнейшем повышении концентрации – увеличивался. Было предположено, что на первом этапе происходит тушение эмиттеров континуума (H_2O^* , OH^*), ионом NO_3^- , проникающим в кавитационные пузырьки. Дальнейший рост излучения объяснили реакциями OH и NO_3^- с образованием продуктов NO_2^- , NO_2 , H_2O_2 . Они взаимодействуют между собой в хемилюминесцентных реакциях и увеличивают интенсивность континуума вследствие образования новых эмиттеров [6], правда, четко не идентифицированных.

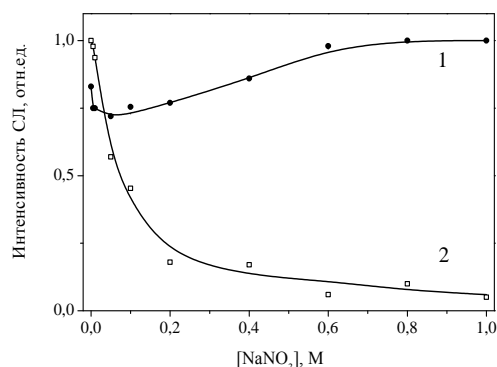


Рис. 3. Зависимость интенсивности СЛ в растворе 0.2 М $TbCl_3$ от концентрации $NaNO_3$: в максимуме континуума воды $\lambda = 400$ – 410 нм – (1), в максимуме Tb^{3+} 490 нм – (2)

Заметим, что отмеченное начальное снижение интенсивности СЛ воды в присутствии NO_3^- можно объяснить тривиальным поглощением континуума в коротковолновой области спектра. Этот эффект быстро достигает насы-

щения. Далее повышение интенсивности континуума при высокой концентрации солей или неорганических кислот, независимо от механизма этого эффекта, является общим фактом. Интенсивность континуума растет с увеличением концентрации в растворах щелочных и щелочноземельных металлов, ионов лантанидов, серной, соляной, азотной и фосфорной кислот [1, 7]. Поэтому влияние $NaNO_3$ на интенсивность континуума не представляет собой какое-то исключение. Однако его действие на СЛ Tb^{3+} прямо противоположно выявленной тенденции.

Как показано ранее в [8] и нами [1], в водном растворе влияние NO_3^- на ФЛ Tb^{3+} зависит от длины волны возбуждения. При возбуждении светом короче 350 нм ФЛ 1 М $Tb(NO_3)_3$, в отличие от интенсивной ФЛ $TbCl_3$, не наблюдается. Данное тушение связано с поглощением возбуждающего света анионом NO_3^- в коротковолновой области спектра. При возбуждении в области 365 нм или же в резонансную полосу 490 нм, интенсивности ФЛ в растворах нитрата и хлорида тербия очень близки, т.е. истинного тушения люминесценции акваиона тербия анионом NO_3^- нет.

Действительно, добавление $NaNO_3$ «хч» в концентрации до 3 М к раствору 0.1 М $TbCl_3$ не сказалось на средней длительности ФЛ тербия τ (420 мкс) при импульсном возбуждении ($\lambda_{ex} = 337$ нм). Интенсивность же люминесценции в максимуме 545 нм, возбуждаемой в полосе 490 нм, при этом несколько возрастала, как и для раствора $Tb(NO_3)_3$ в сравнении с раствором $TbCl_3$.

Как известно, ион NO_2^- , который может содержаться в виде примеси $NaNO_2$ в соли $NaNO_3$, является эффективным тушителем люминесценции тербия. Согласно работе [9], константа скорости бимолекулярной реакции тушения ФЛ этим ионом в растворе 0.1 М $TbCl_3$ равна $3.5 \cdot 10^8$ $M^{-1} \cdot s^{-1}$. Оценка содержания NO_2^- в растворе 3 М $NaNO_3$ «хч» по уравнению Штерна–Фольмера, с использованием этой константы и факта отсутствия тушения ФЛ (менее экспериментальной погрешности в 5%), дает верхнюю границу для примеси иона нитрита $3 \cdot 10^{-7}$ М. Таким образом, обнаруженное нами тушение СЛ Tb^{3+} в растворах $NaNO_3$ до 1 М не может быть связано с изначальным наличием примеси иона нитрита².

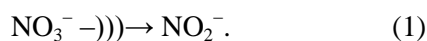
² Найдено, что при больших концентрациях и меньшей чистоте нитрата натрия имеет место тушение ФЛ тербия, обусловленное, очевидно, наличием примеси $NaNO_2$

Какие же процессы могут объяснить тушение ионов $*Tb^{3+}$ при сонолизе водных растворов в присутствии ионов NO_3^- ?

В работе [10] наблюдали исчезновение характеристических максимумов и уменьшение τ $*Tb^{3+}$ при нагреве безводной смеси солей $LiNO_3-KNO_3-Tb(NO_3)_3$, в которой наблюдалась люминесценция Tb^{3+} при возбуждении светом 365 нм. Данный результат объяснили переносом электронной энергии из возбужденного состояния 5D_3 иона Tb^{3+} (расположенного выше люминесцентного состояния 5D_4) на электронные состояния NO_3^- при увеличении температуры от 140 до 250°C. Таким образом, это тушение, по мнению авторов, температурное и связано с заселением высоколежащих возбужденных электронных уровней тербия в расплаве нитратных солей металлов. Подобное тушение люминесценции Tb^{3+} с участием NO_3^- можно было бы допустить и в нашем случае, имея в виду возможность их совместного нахождения в кавитационных пузырьках (после попадания внутрь по механизму инжекции нанокпель [5]) в связи с наличием в пузырьках высоких температур.

Для проверки действия изложенного механизма в водном растворе $Tb(NO_3)_3$ была рассмотрена возможная зависимость τ иона $*Tb^{3+}$ от длины волны возбуждения: 490 нм – непосредственное возбуждение на уровень 5D_4 , 337 нм – возбуждение в области уровня 5D_3 (это уровни, связанные с переходами 4f-4f), наконец, 219 нм – возбуждение при переходе 4f-5d. Как оказалось, τ при этом остается неизменным: 420 ± 20 мкс. Это свидетельствует об отсутствии значимого тушения, связанного с переносом энергии на уровни энергии иона NO_3^- .

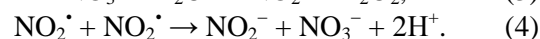
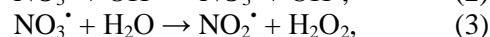
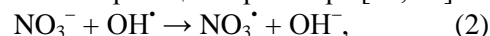
Другое, и, на наш взгляд, более вероятное объяснение тушения СЛ тербия ионом нитрата заключается в образовании при сонолизе ионов NO_2^- [11, 12]:



Динамическое тушение $*Tb^{3+}$ при взаимодействии с NO_2^- обусловлено электроно-обменным резонансным переносом энергии с состояния 5D_4 иона Tb^{3+} на триплетный уровень иона NO_2^- , что энергетически возможно [8]. Реализация данного канала тушения, несомненно, возможна и при сонолизе водных растворов тербия, содержащих анион NO_3^- . Образование тушителя люминесценции иона $*Tb^{3+}$ в растворах, содержащих NO_3^- , подтверждается снижением интенсивности ФЛ тербия в ходе сонолиза этих

растворов (рис. 4). Очевидно, данное тушение связано именно с накоплением при сонолизе NO_2^- .

Однако записанный в самом общем виде процесс конверсии (1) включает в себя множество радикальных реакций в растворе [11, 12]:



Процесс накопления NO_2^- по схеме данных реакций при сонолизе достаточно длителен, что видно и на рис. 4. Поэтому его наличие не позволяет объяснить наблюдаемое на опыте практически «мгновенное» (без периода накопления тушителя – NO_2^- , отсутствующего в экспериментальных условиях получения, рис. 3) тушение СЛ тербия ионом NO_3^- .

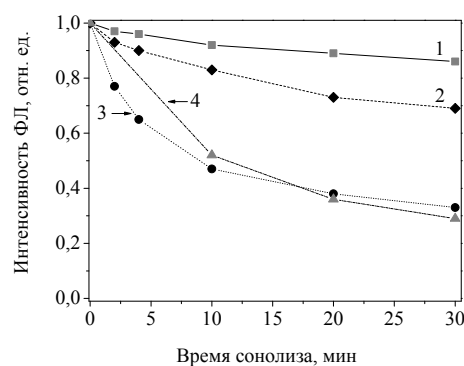
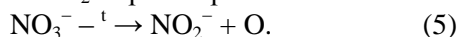


Рис. 4. Зависимость интенсивности ФЛ в полосе 545 нм водных растворов $TbCl_3$ (0,2 М) от времени обработки ультразвуком в присутствии $NaNO_3$: 1 – 0,01 М, 2 – 0,1 М, 3, 4 – 1 М. Растворы 1–3 насыщены воздухом, 4 – аргоном

Более вероятно, что конверсия (1), имеющая следствием тушение ионов $*Tb^{3+}$, связана с воздействием высокой температуры на ионы NO_3^- , попадающие, как было отмечено выше, внутрь кавитационного пузырька, или окружающую его жидкую нагретую зону [11]. Как известно, для разложения нитрата натрия с образованием нитрита натрия и кислорода достаточно чуть более 300°C [13]. В то же время при такой температуре вполне возможно существование и люминесценция солей тербия в газовой фазе [14]. Таким образом, пиролиз (5), имеющий место в ближней окрестности (внешней координационной сфере) акваиона тербия, где располагаются ионы NO_3^- , ведет к появлению в ней эффективного (по механизму безызлучательного переноса энергии) тушителя иона $*Tb^{3+}$. Именно совместное образование $*Tb^{3+}$ и

NO_2^- в реакционноспособной нагретой пузырьковой зоне (т.е. в пузырьках и прилегающих слоях раствора) на малом расстоянии друг от друга, предопределяет отмеченное выше «мгновенное» тушение, так как сам по себе процесс (5) не может быстро создать высокую концентрацию NO_2^- в растворе



Как оказалось, насыщение растворов аргоном вместо воздуха улучшает условия регистрации СЛ тербия в присутствии NO_3^- . В работе [15] обнаружена СЛ Tb^{3+} в водном растворе 0.15 М $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$, насыщенном аргоном. Ее интенсивность составляет примерно треть от интенсивности СЛ в таком же растворе TbCl_3 . В то же время аргон не подавляет, а улучшает конверсию нитрата в нитрит при сонолизе азотной кислоты [11] или, по крайней мере, не мешает ей в водном растворе (см. действие аргона на накопление тушителя по рис. 4). Вряд ли аргон является и специфическим блокатором именно термической конверсии (5) непосредственно в пузырьках, где накапливается этот газ. Скорее всего, влияние этого газа связано просто с общей интенсификацией процессов в пузырьках (увеличение температуры газа, увеличение интенсивности СЛ). Действительно, аргон усиливает СЛ воды на порядок, а также в 1.7–2 раза СЛ тербия в растворах TbCl_3 [3]. Поэтому в растворах с не очень высокой концентрацией NO_3^- удается уверенно зарегистрировать непотушенную его действием часть люминесценции иона Tb^{3+} , которая без аргона имеет интенсивность на уровне порога чувствительности регистрирующей аппаратуры.

Таким образом, тушение СЛ тербия сохимически образованными ионами NO_2^- имеет место как в реакционноспособных пузырьковых зонах, так и, в меньшей степени, в объеме раствора. Тушение СЛ тербия должно существовать и в растворах, не содержащих ионов NO_3^- , но с добавками NO_2^- .

Действительно, подобное тушение существует (рис. 5), что дополнительно подтверждает возможность реализации при сонолизе механизма преобразования NO_3^- в эффективный тушитель NO_2^- . При этом получены разные зависимости для тушения СЛ и ФЛ в координатах уравнения Штерна–Фольмера (рис. 5, кривые 1 и 2). Тушение ФЛ было изучено по влиянию тушителя на τ люминесценции, измеренной при импульсном возбуждении. Тушение СЛ исследовалось по уменьшению интенсивности свечения ионов Tb^{3+} при 545 нм.

Как известно, при ФЛ в случае динамического тушения зависимости Штерна–Фольмера для длительностей люминесценции τ и интенсивностей люминесценции I являются прямыми и совпадают. Из рис. 5 видно практическое совпадение этих зависимостей и при сопоставлении ФЛ с СЛ, но только при концентрациях тушителя 10^{-5} – 10^{-4} М. При дальнейшем повышении концентрации видно заметное снижение эффективности тушения СЛ.

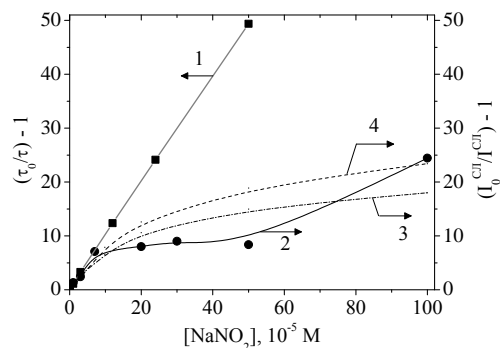


Рис. 5. Тушение ФЛ – (1) и СЛ – (2) в водном растворе 0.1 М TbCl_3 в присутствии NaNO_2 . 3, 4 – расчетные кривые тушения при $t_b = 20$ и 15 мкс соответственно

Объяснение этого эффекта связывается нами со специфическим характером не только возбуждения, но и дезактивации тербия при СЛ, а именно – с наличием стадии дезактивации непосредственно в кавитационных пузырьках, а не только в объеме раствора, как это имеет место при ФЛ [2]. В связи с этим было проведено моделирование кривой тушения в координатах уравнения Штерна–Фольмера $I_0/I = f([\text{NO}_2^-])$ с использованием предложенной в [2] модели гетерогенного высвечивания, а именно – двухэкспоненциального затухания люминесценции ионов Tb^{3+} (рис. 6).

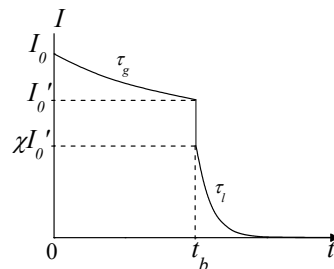


Рис. 6. Кинетика затухания интенсивности вспышки СЛ, возникающей и продолжающейся в кавитационном пузырьке до момента t_b , затем в жидкости – после t_b

Интенсивность вспышки СЛ, возникающей в пузырьке, согласно модели, затухает от начального значения I_0 (не путать с I_0 в уравнении Штерна–Фольмера) до I_0' в момент времени t_b (время жизни возбужденных ионов в пузырьке). Это первая стадия дезактивации в газовой фазе, с характерным временем жизни τ_g . На границе раздела газ–жидкость возможна мгновенная дезактивация возбужденных ионов и падение интенсивности до значения $\chi I_0'$ (χ – коэффициент «выживания» возбужденных ионов при переходе границы газ–жидкость). На второй стадии происходит дезактивация в жидкости со временем жизни τ_l . Если придать начальной интенсивности вспышки значение $I_0 = 1$, то для подсчета суммарной интенсивности свечения за вспышку СЛ получим простую формулу [2]:

$$I = \tau_g - (\tau_g - \chi \tau_l) \exp(-t_b / \tau_g).$$

Полагаем в первом приближении общую интенсивность СЛ пропорциональной интенсивности единичной вспышки, следовательно, для расчета зависимости Штерна–Фольмера при СЛ нужно знать лишь значения параметров, входящих в данную формулу при отсутствии (интенсивность I_0 на графиках рис. 5) и наличии в растворе тушителя (текущая интенсивность I при данной концентрации тушителя).

Параметр времени жизни (τ_g) в газовой фазе или в жидкости (τ_l) рассчитывали по общей формуле:

$$\tau = 1 / (k_e + k_{nr} + k_q \eta [NaNO_2]),$$

где, в соответствии с основными допущениями модели по [2], константу скорости излучательной дезактивации k_e для ионов $*Tb^{3+}$ полагали одинаковой для газовой фазы и жидкости и равной 200 с^{-1} , константу скорости безызлучательной дезактивации k_{nr} в воде – 2300 с^{-1} , в газовой фазе (пар H_2O) – 23 с^{-1} . Константу скорости k_q бимолекулярного тушения ионов $*Tb^{3+}$ ионами NO_2^- определили из наклона прямой I (рис. 5) для тушения ФЛ, равной $2,5 \cdot 10^8 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и полагали ее одинаковой для газовой и жидкой фазы. Коэффициент η полагали равным 1 для воды и 0,01 для газовой фазы («разбавление» тушителя при переходе из жидкости в пузырек). Для коэффициента «выживания» было принято значение $\chi = 1$. Время t_b варьировалось от 50 до 10 мкс с шагом 5 мкс. Расчеты по описанной модели показали возможность аппроксимации с ее помощью экспериментальных данных по тушению СЛ тербия. На рис. 5 показаны расчетные кривые 3 и 4 для значений t_b , равных 20 и 15 мкс, удовлетворительно описывающие приведенную экспериментальную кривую 2 тушения.

Таким образом, наиболее вероятным механизмом тушения СЛ тербия в водных растворах в присутствии NO_3^- является образование при сонолизе по механизму термической конверсии в кавитационных пузырьках и окружающих их жидких реакционноспособных зонах, в непосредственном координационном окружении Tb^{3+} , эффективного тушителя люминесценции – ионов NO_2^- .

Литература

1. Sharipov G.L., Gainetdinov R.Kh., Abdrakhmanov A.M. Sonoluminescence of aqueous solutions of lanthanide salts // Russian Chemical Bulletin. 2003. V. 52. P. 1969–1973.
2. Sharipov G.L., Gainetdinov R.Kh., Abdrakhmanov A.M. Anomalous isotopic effect in multibubble sonoluminescence of aqueous solutions of terbium chloride // JETP Lett. 2006. V. 83. P. 493–496.
3. Sharipov G.L., Gainetdinov R.Kh., Abdrakhmanov A.M. Effect of argon on the multibubble sonoluminescence of cerium, terbium, and dysprosium trichlorides // Russian Chemical Bulletin. 2008. V. 57. P. 1831–1836.
4. Pflieger R., Schneider J., Siboulet B., Mohwald H., Nikitenko S.I. Luminescence of trivalent lanthanide ions excited by single-bubble and multibubble cavitations // J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117, № 10. P. 2979–2984.
5. 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.
6. Sehgal C., Sutherland R.G., Verrall R.E. Selective quenching of species that produce sonoluminescence // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. P. 529–531.
7. Гареев Б.М., Абдрахманов А.М., Якшембетова Л.Р., Шарипов Г.Л. Динамика движения пузырьков при однопузырьковой и полицентровой сонолюминесценции в серной кислоте и растворах соединений металлов // Известия Уфимского научного центра РАН. 2014. № 3. С. 17–20. URL: http://sciencerb.ru/vyp/3_2014/17-20.pdf
8. Зайдель А.Н. Люминесценция растворов солей редких земель // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1945. № 4. С. 329–333.
9. Tanaka F., Ishibashi T., Okamoto M. Kinetics and mechanism for luminescence quenching of lanthanide ions by the nitrite ion in aqueous solution // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. № 1. 1993. P. 15–19.
10. Carnall W.T., Hessler J.P., Wagner F. Transition probabilities in the absorption and fluorescence spectra of lanthanides in molten lithium nitrate – potassium nitrate eutectic // J. Phys. Chem. 1978. V. 17. P. 2152–2158.
11. Venault L., Moisy Ph., Nikitenko S.I., Madic C. Kinetics of nitrous acid formation in nitric acid solutions under the effect of power ultrasound // Ultrason. Sonochem. 1997. V. 4. P. 195–204.
12. Nikitenko S.I., Venault L., Moisy P. Scavenging of OH⁻ radicals produced from H₂O sonolysis with nitrate ions // Ultrason. Sonochem. 2004. V. 11. P. 139–142.
13. Справочник химика. Т. 2. / гл. ред. Б.П. Никольский. Л.: Химия, 1971. 587 с.
14. Caird J.A., Hessler J.P., Carnall W.T., Williams C.W. The terbium chloride-aluminum chloride vapor system. II. Fluorescence // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 805–812.
15. Liang J., Chen W., Zhou C., Cui W., Chen Z. Line emissions from sonoluminescence in aqueous solutions of halide salts without noble gases // Phys. Lett. A. 2015. V. 379. P. 497–500.

References

1. Sharipov G.L., Gainetdinov R.Kh., Abdrakhmanov A.M. Sonoluminescence of aqueous solutions of lanthanide salts. Russian Chemical Bulletin, 2003, vol. 52, pp. 1969–1973.
2. Sharipov G.L., Gainetdinov R.Kh., Abdrakhmanov A.M. Anomalous isotopic effect in multibubble sonoluminescence of aqueous solutions of terbium chloride. JETP Lett., 2006, vol. 83, pp. 493–496.
3. Sharipov G.L., Gainetdinov R.Kh., Abdrakhmanov A.M. Effect of argon on the multibubble sonoluminescence of cerium, terbium, and dysprosium trichlorides. Russian Chemical Bulletin, 2008, vol. 57, pp. 1831–1836.
4. Pflieger R., Schneider J., Siboulet B., Mohwald H., Nikitenko S.I. Luminescence of trivalent lanthanide ions excited by single-bubble and multibubble cavitations. J. Phys. Chem. B., 2013, vol. 117, no. 10, pp. 2979–2984.
5. 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.
6. Sehgal C., Sutherland R.G., Verrall R.E. Selective quenching of species that produce sonoluminescence. J. Phys. Chem., 1980, vol. 84, pp. 529–531.
7. Gareev B.M., Abdrakhmanov A.M., Yakshembetova L.R., Sharipov G.L. Dynamics of bubble movement at single-bubble and polycentric sonoluminescences in sulfuric acid and metal compound solutions. Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk, 2014, no. 3, pp. 17–20. Available at: http://sciencerb.ru/vyp/3_2014/17-20.pdf
8. Zaydel A.N. Luminescence in REE salt solutions. Izvestiya akademii nauk SSSR. Ser. Fizika, 1945, no. 4, pp. 329–333.
9. Tanaka F., Ishibashi T., Okamoto M. Kinetics and mechanism for luminescence quenching of lanthanide ions by the nitrite ion in aqueous solution. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1993, no. 1, pp. 15–19.
10. Carnall W.T., Hessler J.P., Wagner F. Transition probabilities in the absorption and fluorescence spectra of lanthanides in molten lithium nitrate – potassium nitrate eutectic. J. Phys. Chem., 1978, vol. 17, pp. 2152–2158.
11. Venault L., Moisy Ph., Nikitenko S.I., Madic C. Kinetics of nitrous acid formation in nitric acid solutions under the effect of power ultrasound. Ultrason. Sonochem., 1997, no. 4, pp. 195–204.
12. Nikitenko S.I., Venault L., Moisy P. Scavenging of OH[·] radicals produced from H₂O sonolysis with nitrate ions. Ultrason. Sonochem., 2004, no. 11, pp. 139–142.
13. Chemist's guidebook. Vol. 2. B.P. Nikolsky (ed.). Leningrad, Khimiya, 1971. 587 p.
14. Caird J.A., Hessler J.P., Carnall W.T., Williams C.W. The terbium chloride-aluminum chloride vapor system. II. Fluorescence. J. Chern. Phys., 1981, vol. 74, pp. 805–812.
15. Liang J., Chen W., Zhou C., Cui W., Chen Z. Line emissions from sonoluminescence in aqueous solutions of halide salts without noble gases. Phys. Lett. A., 2015, vol. 379, pp. 497–500.

ON THE MECHANISM OF Tb³⁺ ION SONOLUMINESCENCE QUENCHING IN WATER SOLUTION WITH NO₃⁻ AND NO₂⁻

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

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

To determine the causes of the anomalous quenching action of the NO₃⁻ ion on the Tb³⁺ ion sonoluminescence in aqueous solutions, a comparative study of the quenching of terbium photo- and sonoluminescence in TbCl₃ solutions in the presence of NaNO₃ and NaNO₂ was carried out. The nitrite ion can be an impurity in solutions of sodium nitrate, and also occurs in the sonolysis of these solutions as a result of sonochemical conversion of NO₃⁻ → NO₂⁻. This ion quenches both the photo- ($k = 2.7 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) and the sonoluminescence of terbium at concentrations of the quencher 10⁻⁵–10⁻³ M. However, the accumulation of NO₂⁻ in the concentration necessary for the perceptible quenching of terbium luminescence at a used ultrasound power of 1 W·ml⁻¹ occurs in tens of minutes. The nitrate ion does not quenching the photoluminescence of terbium upon excitation outside the light absorption region by the NO₃⁻ ion, but at concentrations of more than 10⁻² M quenches the sonoluminescence of terbium “instantaneously” (without the period of the quencher accumulation). In this concentration range becomes substantial the penetration of additives in the cavitation bubbles. The complete quenching of terbium sonoluminescence takes place in solutions of ≥ 1 M NaNO₃. A probable mechanism for quenching the sonoluminescence of terbium by the NO₂⁻ ion is proposed. Quenching is most effective in cavitation bubbles and thin layers of a solution adjacent to them, where the generation of electronically excited *Tb³⁺ ions occurs in collisions with hot particles, namely, the products of sonolysis in the gas phase of bubbles. This quenching is also due to the thermal conversion of NO₃⁻ into NO₂⁻ and the deactivation of *Tb³⁺ as a result of the radiationless energy transfer to the triplet level of NO₂⁻ that takes place in this region of the cavitation processes in solution. The noted “instantness” of quenching is due to the formation of NO₂⁻ from NO₃⁻ in the immediate vicinity of the Tb³⁺ ion in its external coordination sphere. The energy transfer from *Tb³⁺ to NO₂⁻ and the subsequent radiationless deactivation of the triplet nitrite ion also explains the effective quenching of the terbium sonoluminescence directly in NO₂⁻ solutions.

Key words: multibubble sonoluminescence, quenching of sonoluminescence, terbium chloride, terbium nitrate, nitrate ion, nitrite ion.