

УДК 535.378

DOI: 10.31040/2222-8349-2023-0-3-5-11

## О ВЫХОДАХ ВОЗБУЖДЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ ЛАНТАНИДОВ ПРИ ОДНОПУЗЫРЬКОВОМ СОНОЛИЗЕ РАСТВОРОВ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

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

Впервые измерены световые выходы люминесценции ( $G_{\text{люм}}$ ) и выходы образования возбужденных ионов (выходы возбуждения,  $G_{\text{воз}}$ ) для ряда трехвалентных ионов лантанидов ( $\text{Ln}^{3+}$ ) при однопузырьковой сонолюминесценции движущегося пузырька в растворах  $10^{-2}$  М  $\text{Ln}^{3+}$  в 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Выходы люминесценции определены методом сравнения интегральной интенсивности сонолюминесценции исследуемого раствора с интенсивностью радиолюминесценции эталонного источника света, а выходы возбуждения найдены из соотношения  $G_{\text{воз}} = G_{\text{люм}}/\phi$ , где  $\phi$  – квантовые выходы фотолюминесценции ионов  $\text{Ln}^{3+}$  в растворе, которые также были измерены в работе экспериментально. Определенные значения выходов  $G_{\text{люм}} = (0.63, 0.96, 1.8, 5.1, 0.49) \times 10^7$  фотон/100 эВ и  $G_{\text{воз}} = (0.066, 1.6, 0.7, 1.5, 0.7) \times 10^8$  возбужденных иона/100 эВ для ионов  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  соответственно. Подтверждено, что, как ранее это было показано в случае радиационно возбуждаемой люминесценции ионов лантанидов (Казаков В.П., Шарипов Г.Л. Радиолюминесценция водных растворов. М.: Наука, 1986, с. 116), выход их сонолюминесцентного возбуждения при электронном переходе с изменением главного квантового числа ( $4f \rightarrow 5d$ , ион  $\text{Ce}^{3+}$ ) на порядок и менее ниже выхода возбуждения при переходе без его изменения ( $4f \rightarrow 4f$ , ионы  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и др.).

Ключевые слова: однопузырьковая сонолюминесценция, соединения трехвалентных лантанидов, серная кислота, фотолюминесценция.

**Введение.** Давно известна радиолюминесценция (РЛ) ионов  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}$  и др.), возникающая в растворах соединений этих ионов под действием рентгеновских лучей и других ионизирующих излучений [1]. Характеристические полосы данной РЛ, обусловленные разрешенными (время жизни  $\tau \sim 10^{-8}$  с) межоболочечными электронными переходами  $5d \rightarrow 4f$  для  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$ , а также узкие полосы (квазилинии), вызванные запрещенными ( $\tau \sim 10^{-4}$  с) переходами  $4f \rightarrow 4f$  внутри электронной оболочки для большинства других  $\text{Ln}^{3+}$ , покрывают часть спектра от его УФ до ближней ИК области [2]. Исследования РЛ соединений лантанидов имеют как теоретическое значение для выяснения фундаментальных физико-химических механизмов преобразования энергии ионизирующего излучения в световое [1], так и прикладное, поскольку эту РЛ применяют в сцинтилляторах,

широко используемых в медицинской диагностике и терапии [3], устройствах для детектирования ионизирующих излучений и мониторинга состояния окружающей среды [4], а также для разработки лазеров на накачке ионизирующими излучениями [5].

Относительно недавно была обнаружена сонолюминесценция (СЛ)  $\text{Ln}^{3+}$  в водных растворах их солей, представляющая собой излучение света данными ионами, возбужденными в кавитационных пузырьках, возникающих в жидкостях при сонолизе, т.е. под действием ультразвука [6]. Как и в случае РЛ, электронное возбуждение ионов лантанидов в процессе СЛ должно иметь место при их столкновениях с заряженными частицами, главным образом электронами, только при СЛ эти столкновения происходят в горячей неравновесной плазме мельчайших пузырьков, а при РЛ – непосред-

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: abdr-73@ya.ru

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

венно в жидкости, но также в ее отдельных мелких областях – треках, формируемых при прохождении ионизирующих частиц. Надо отметить, что физико-химические явления, имеющие место в жидких средах под действием ионизирующих излучений и ультразвука, обозначаемые как радиолит и сонолит, имеют много общего, определяя аналогию между ними [7]. В том числе это относится и к аналогиям между направлениями ранее перечисленных применений РЛ и направлениями применения СЛ, которая также может использоваться для медицинских целей и детектирования (визуализации) акустических полей [8], спектроскопического анализа элементов в окружающей среде [9], выяснения механизмов механооптического преобразования энергии [10].

Для всех этих применений важное значение имеют так называемые выходы люминесценции (количество излученных фотонов в расчете на определенное количество поглощенной энергии), а также выходы возбуждения (количество возникающих возбужденных состояний, способных излучать фотоны) при РЛ и СЛ. Для РЛ эти величины обычно выражают в числе фотонов или возбужденных состояний на 100 эВ и обозначают символом  $G$ , общим для радиационно-химических выходов любых продуктов радиолита. Для сонолита и СЛ выход люминесценции чаще выражают в виде энергетического химико-акустического выхода, определяя его как мощность излучаемого света на мощность поглощенной энергии (Вт/Вт) [7]. Однако и этот выход легко переводится в единицы фотон/100 эВ, т.е. также представим как  $G$ .

В случае РЛ выходы люминесценции ( $G_{\text{люм}}$ ) и возбуждения ( $G_{\text{воз}}$ ) измерены для иона  $\text{Tb}^{3+}$  в водном растворе  $\text{TbCl}_3$  при радиолите быстрыми электронами от источника  $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$  и  $\alpha$ -частицами  $^{239}\text{Pu}$  [1], а также для растворов 10 ионов  $\text{Ln}^{3+}$  в лазерной жидкости  $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$  при радиолите  $\alpha$ -частицами  $^{235}\text{U}$  [11]. Также найдены выходы  $G_e$  для 7 ионов  $\text{Ln}^{3+}$  в 18 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  относительно  $G_e$  для  $\text{Tb}^{3+}$ , взятого за единицу, при радиолите рентгеновскими квантами с максимальной энергией 45 кэВ, т.е. фактически вторичными электронами, возникающими при поглощении рентгеновских квантов [1]. Что касается СЛ ионов лантанидов, то сведения о выходах  $G_{\text{люм}}$  и  $G_{\text{воз}}$  для них в литературе отсутствуют, несмотря на наличие ряда работ по изучению данной СЛ.

Настоящая работа посвящена определению выходов люминесценции и возбуждения для

ряда ионов  $\text{Ln}^{3+}$  при однопузырьковой СЛ в водном растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , как это было сделано ранее [1] при РЛ. Однопузырьковый режим для СЛ выбран в силу того, что он априори обеспечивает более высокие значения выходов люминесценции по сравнению с режимом многопузырьковой СЛ (МПСЛ).

**Экспериментальная часть.** В работе использованы коммерческие соли  $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ) Lanhit (99,9%), бидистиллированная вода и 98% серная кислота «осч», дополнительно очищенная перегонкой. Однопузырьковую СЛ (ОПСЛ) для пузырька в режиме движения (ОПСЛ-РД), при разных акустических давлениях  $p_a$  получали на ранее описанной, например [9], установке со сферическим резонатором, где излучающий свет пульсирующий одиночный пузырек левитирует в центре заполненного жидкостью резонатора в пучности стоячей ультразвуковой волны с частотой около 27 кГц, совершая незначительные перемещения относительно центра левитации (максимальное отклонение до 0.8 мм). Амплитуда давления ультразвуковой волны  $p_a$  в центре резонатора измерялась при помощи гидрофона 8103 Brüel&Kjær. В 70% серной кислоте при  $p_a = 2.11$  бар пузырек движется по плавной эллипсоидной траектории, а при 2.36 бар – по ломаной траектории с хаотически резкими изменениями направления перемещения, как это было зарегистрировано по фотографиям траекторий пузырька в работе [12]. Для регистрации спектров свечения при этих режимах движения пузырька использовали спектрофлуориметр Aminco-Bowman J4-8202 с детектором света PMT Hamamatsu R3896. Свет от пузырька подводился к щели спектрофлуориметра кварцевым световодом диаметром 0.2 мм, входной торец которого располагался на расстоянии 4 мм от пузырька. Все растворы были подготовлены для регистрации спектров СЛ путем вакуумирования (0.01 Торр, 30 мин) для удаления растворенных газов. Во время записи спектров температуру поддерживали около 0°C обдуванием резонатора парами жидкого азота. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) растворов регистрировались на том же спектрофлуориметре Aminco-Bowman, спектры поглощения – спектрофотометром Shimadzu UV 1800, квантовые выходы ФЛ были измерены на спектрофлуориметре Zorex OmniFluo 900. Для измерения выходов люминесценции при СЛ методом

сравнения с эталоном использовался радиолюминесцентный источник «ЭЯ-1» на основе изотопа  $C^{14}$  с интенсивностью свечения  $1.75 \cdot 10^8$  фотон/с. Мощность поглощенного ультразвукового излучения в экспериментах по ОПСЛ-РД, оцененная по калориметрическому методу [7], составила  $W_{\text{пор}} = 5 \pm 1$  Вт.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 приведены спектры ОПСЛ-РД при плавной и ломаной траекториях движения пузырька возле центра резонатора для растворов  $Se^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  в 70% серной кислоте. На этих спектрах присутствует широкая (200–800 нм) бесструктурная полоса континуума с максимумом в районе 400 нм, характерная для сонолиза воды и других жидкостей в режимах МПСЛ, ОПСЛ (неподвижный пузырек) и ОПСЛ-РД [10, 12, 13]. Все приведенные спектры не исправлены на спектральную чувствительность регистрирующей свет системы и максимум континуума кажущийся. Он обусловлен сильным снижением чувствительности регистрации в УФ области. На исправленных спектрах континуум представляет кривую с монотонно падающей интенсивностью от УФ до ИК области [13]. Эта кривая подобна кривой спектрального распределения интенсивности излучения света черным телом с температурой более  $(1-2) \cdot 10^4$  К, и (или) тормозного излучения движущихся частиц (электронов) [13, 14], и обусловлена данным нелюминесцентным испусканием света горячей плазмой, периодически формируемой в пузырьке при акустических колебаниях. Кроме того, на фоне континуума видны характеристические полосы люминесценции ионов лантанидов с максимумами 310 нм для  $Se^{3+}$  и 488, 545, 580, 620 нм для  $Tb^{3+}$ , практически совпадающие с полосами на спектрах их ФЛ, также приведенными на рис. 1. Как показано ранее [12, 15], если пузырек неподвижен, или совершает только плавные перемещения, он не подвержен сильным деформациям, искажающим его сферическую форму, и попадание нелетучих соединений металла в газовый объем, возможное только через испарение со стенки пузырька, малоэффективно. При ломаной траектории движения пузырька возникают большие деформации поверхности пузырька и микроструи, инжектирующие раствор, содержащий соединение металла, непосредственно в горячий объем пузырька. Здесь идет быстрое испарение и возможно столкновительное электронное возбуж-

дение иона лантанида в периодически формируемой плазме, с последующим испусканием фотонов, т.е. сонолюминесценцией иона лантанида. Однако возбуждение и люминесценция  $Ln^{3+}$  возможны и при неподвижном или плавно движущемся пузырьке. Только это будет уже не сонолюминесценция, а сонофотолюминесценция (СФЛ), возникающая при поглощении фотонов континуума, испускаемых пузырьком, ионами лантанидов в объеме раствора с последующим испусканием ими характеристического излучения. Соответственно, на спектрах ОПСЛ-РД рис. 1 для двух режимов движения видны соответствующие полосы СФЛ (кривые 1) и СЛ + СФЛ (кривые 2), поскольку СФЛ в растворе имеет место при неизменной интенсивности континуума и в случае попадания части ионов лантанида в пузырек. Как можно видеть из рисунка, вклад СФЛ в полосу иона лантанида особенно велик для  $Se^{3+}$  и еле заметен для  $Tb^{3+}$ . Вызвано это наличием весьма сильного поглощения света континуума ионом церия при  $\lambda < 280$  нм, что видно по приведенному спектру поглощения, и большим квантовым выходом ФЛ этого иона в 70%  $H_2SO_4$  (0.95 по нашим измерениям). Для  $Tb^{3+}$  интенсивное поглощение континуума имеет место только при  $\lambda < 225$  нм, т.е. гораздо меньше, чем в случае  $Se^{3+}$ , меньше и квантовый выход ФЛ иона тербия (0.34). Поглощение света континуума заметно и на приведенных спектрах ОПСЛ-РД по обрыву его кривой в связи с полным поглощением в растворах церия и тербия при  $\lambda < 280$  и 225 нм соответственно.

Таким образом, для измерения интегральных интенсивностей СЛ ионов  $Se^{3+}$  и  $Tb^{3+}$ , необходимых для оценки выходов возбуждения их ОПСЛ-РД, использовали разность площадей под кривыми 2 и 1 для полос соответствующих ионов. Для других изученных ионов:  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ , вклад СФЛ в общую интенсивность соновозбуждаемого свечения СФЛ + СЛ оказался ниже порога регистрации вследствие меньшего, чем у  $Tb^{3+}$  поглощения континуума и меньших квантовых выходов ФЛ для этих ионов, соответственно 0.06, 0.26, 0.07. Поэтому для измерения интегральной интенсивности их СЛ использовали просто площадь под полосами люминесценции соответствующих ионов в спектрах ОПСЛ-РД при ломаной траектории, которые приведены на рис. 2. При оценке относительных выходов возбуждения СЛ ионов лантанидов  $G(Ln^{3+})_{\text{воз}}$  в сравнении с выходом возбуждения какого-либо

одного из них, в нашем случае  $G(\text{Tb}^{3+})_{\text{воз}}$ , который был принят за единицу, воспользовались методикой измерения относительных выходов возбуждения ионов лантанидов (примененной в работе [1] для измерения выходов при РЛ) по следующей формуле:

$$G(\text{Ln}^{3+})_{\text{воз}} = G(\text{Tb}^{3+})_{\text{воз}} \cdot (S_{\text{СЛ}}^{\text{Ln}} \cdot S_{\text{ФЛ}}^{\text{Tb}}) / (S_{\text{СЛ}}^{\text{Tb}} \cdot S_{\text{ФЛ}}^{\text{Ln}}), \quad (1)$$

где  $S_{\text{СЛ}}^{\text{Ln}}$ ,  $S_{\text{ФЛ}}^{\text{Ln}}$  – площади под спектрами СЛ и ФЛ соответствующего иона лантанида;  $S_{\text{СЛ}}^{\text{Tb}}$ ,  $S_{\text{ФЛ}}^{\text{Tb}}$  – площади под спектрами СЛ и ФЛ иона тербия.

При этом спектры СЛ и ФЛ должны быть зарегистрированы в одинаковых экспериментальных условиях (на одном и том же монохроматоре, одинаковых параметрах спектрального разрешения, условных единиц интенсивности, чувствительности регистрации). При выводе данной формулы предполагалось, что выходы люминесценции, пропорциональные измеряемым интегральным интенсивностям свечения, и выходы возбуждения связаны простым выражением:

$$G(\text{Ln}^{3+})_{\text{люм}} = \varphi \cdot G(\text{Ln}^{3+})_{\text{воз}}, \quad (2)$$

где  $\varphi$  – квантовый выход люминесценции иона лантанида.

Использование формулы (1) позволяет обходиться без знания точных величин  $\varphi$  для каждого иона и без сложных расчетов поправок на спектральную чувствительность регистрирующей СЛ и ФЛ системы. Необходимо только проводить сравнение спектров ФЛ какого либо иона лантанида и спектра ФЛ иона тербия проводить на одной и той же длине волны возбуждения, обеспечивая одинаковую интенсивность поглощаемого возбуждающего света. В нашем случае сравнение ФЛ  $\text{Tb}^{3+}$  и ФЛ  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  проведено при  $\lambda_{\text{воз}} = 219$  нм, что обеспечивало полное поглощение возбуждающего света в тонком слое раствора. Сравнение ФЛ  $\text{Tb}^{3+}$  и слабо поглощающего свет  $\text{Gd}^{3+}$  проведено при  $\lambda_{\text{воз}} = 273$  нм, а для  $\text{Dy}^{3+}$  при  $\lambda_{\text{воз}} = 350$  нм с введением поправок на оптическую плотность растворов на данных длинах волн при отсутствии эффекта внутреннего фильтра. Полученные результаты измерений и расчетов выходов приведены в табл. 1.

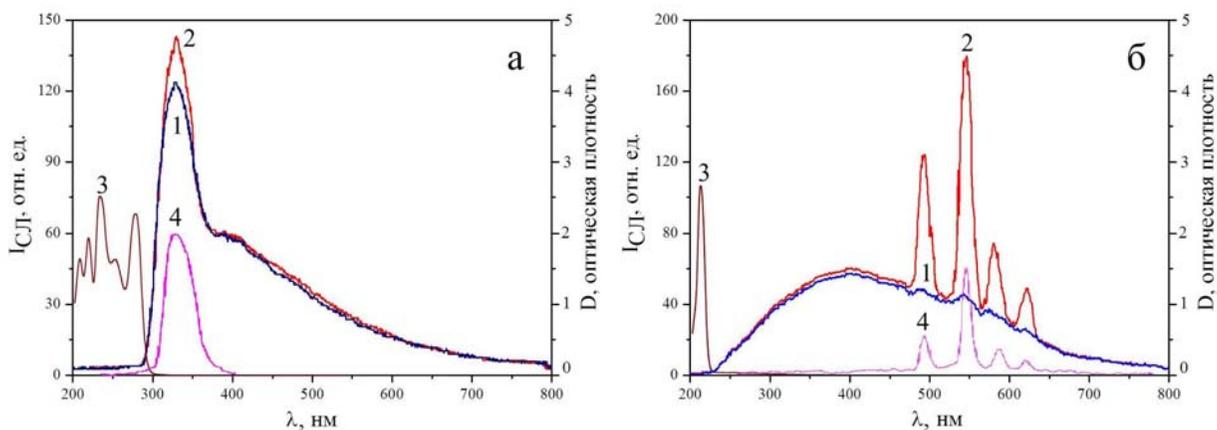


Рис. 1. Спектры ОПСЛ-РД при плавной (1) и ломаной (2) траектории движения пузырька для растворов  $10^{-2}$  М  $\text{Ce}^{3+}$  (а) и  $\text{Tb}^{3+}$  (б) в 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Спектры поглощения ( $l = 0.5$  см) (3) и фотолюминесценции ( $\lambda_{\text{воз}} = 219$  нм) (4) для тех же растворов

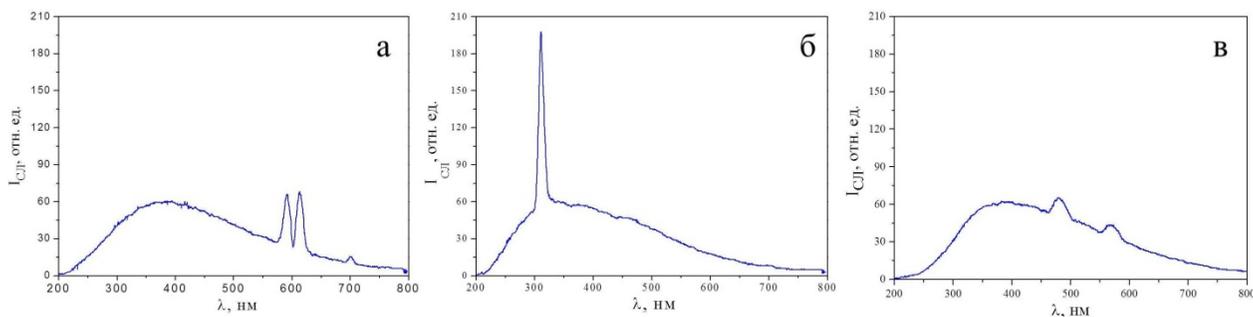


Рис. 2. Спектры ОПСЛ-РД при ломаной траектории движения пузырька для растворов  $10^{-2}$  М  $\text{Eu}^{3+}$  (а),  $\text{Gd}^{3+}$  (б),  $\text{Dy}^{3+}$  (в) в 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Относительные интегральные интенсивности (площади под спектрами  $S$ ) ОПСЛ-РД, ФЛ и выходы возбуждения ионов лантанидов в 70%  $H_2SO_4$ . [ $Ln^{3+} = 10^{-2} M$ ]

Ион	$S_{СЛ}$ , отн. ед.	$S_{ФЛ}^{219*}$ , отн. ед.	$S_{ФЛ}^{273*}$ , отн. ед.	$S_{ФЛ}^{350*}$	$D_{273}^{**}$	$D_{350}^{**}$	$G_{воз}$ , отн. ед.
$Ce^{3+}$	5.2	90	–	–	–	–	0.044
$Eu^{3+}$	15.7	11.5	–	–	–	–	1.04
$Gd^{3+}$	18.6	–	34	–	0.1	–	0.47
$Tb^{3+}$	60.0	45.7	5.15	19	0.01	0.1	1.00
$Dy^{3+}$	6.2	–	–	5.3	–	0.13	0.48

Примечания: \* – длина волны возбуждения фотолюминесценции, нм; \*\* – оптическая плотность раствора в слое  $l = 5$  см на длине волны возбуждения фотолюминесценции.

Сравнение полученных относительных выходов  $G(Ln^{3+})_{воз}$  по этой таблице с аналогичными выходами, полученными для РЛ ионов лантанидов в 18 М  $H_2SO_4$  в работе [1], показывает большую близость значений относительных выходов возбуждения для разных ионов  $Ln^{3+}$  при СЛ и РЛ. Очевидно, это близость вызвана предложенной во введении однотипностью механизмов электронного возбуждения ионов лантанидов для РЛ и СЛ, имеющей место в результате столкновений с заряженными частицами, и фактически подтверждает данную однотипность. Как и в случае РЛ, наибольшее внимание привлекает очень малая величина выхода возбуждения иона  $Ce^{3+}$ , чье возбуждение обусловлено электронным межоболочечным  $4f \rightarrow 5d$  переходом, по сравнению с выходами возбуждения остальных ионов, возбуждение которых обусловлено переходами внутри оболочки  $4f$ . Эта выявленная на примере эмиттеров – ионов лантанидов ранее для РЛ и подтвержденная теперь для СЛ закономерность, заключающаяся в меньшей вероятности столкновительного возбуждения при переходах между электронными уровнями с изменением главного квантового числа по сравнению с вероятностью возбуждения при переходах между уровнями без его изменения, требует дальнейшей проверки на примерах эмиттеров других типов.

Следует также отметить, что широко используемое выражение (2) не вполне корректно. Дело в том, что при РЛ и СЛ имеет место специфическое тушение этих свечений, в отличие от ФЛ, где такое тушение отсутствует [1]. Оно вызвано совместным образованием в малых пространственных областях (треках при РЛ и кавитационных пузырьках при СЛ) наряду с

возбужденными продуктами также и других первичных продуктов радиолитического или сонолитического разложения, которые могут являться тушителями люминесценции возбужденных продуктов в силу первично большой локальной концентрации этих тушителей. Специфическое тушение временно из-за диффузионного расплывания зон первичного образования возбужденных продуктов и специфических тушителей. Оно имеет место в наносекундном диапазоне времен, что мало по сравнению со временем жизни большинства возбужденных ионов лантанидов (сотни микросекунд). Таким образом, при наличии специфического тушения, вместо (2) верным является следующее выражение:

$$G(Ln^{3+})_{люм} = \varphi \cdot \varphi_{ст} \cdot G(Ln^{3+})_{воз}, \quad (3)$$

где  $\varphi_{ст}$  – выход специфического тушения.

В настоящее время, однако, значения  $\varphi_{ст}$  для разных ионов лантанидов неизвестны. Поэтому надо иметь в виду, что найденные нами величины  $G(Ln^{3+})_{воз}$  вычислены при допущении  $\varphi_{ст} = 1$  для всех ионов и фактически являются выходами возбужденных ионов, имеющими место после окончания действия кратковременных реакций специфического тушения.

Чтобы перейти от относительных значений выходов возбуждения, приведенных в табл. 1, к абсолютным значениям этих выходов, необходимо знать абсолютное значение выхода возбуждения для иона  $Tb^{3+}$ . Сравнением интенсивности свечения от эталонного источника в единицах фотон/с с интенсивностью ОПСЛ-РД  $Tb^{3+}$  для ломаной траектории движения пузырька в растворе  $10^{-2} M$  иона тербия в 70% серной кислоте был найден поток фотонов (количество фотонов в единицу времени) от этого раствора:

$$N(h\nu_{Tb^{3+}}) = 1.6 \cdot 10^9 \text{ фотон/с.}$$

В соответствии с выражением (2) при  $\varphi = 0.34$  это соответствует потоку возбужденных ионов тербия:

$$N(*\text{Tb}^{3+}) = 4.7 \cdot 10^9 \text{ ионов/с.}$$

Энергетическая мощность сонолюминесценции ионов тербия равна:

$$W_{\text{люм}} = W = N(h\nu_{\text{Tb}^{3+}}) \cdot hc / \bar{\lambda} = 5.78 \cdot 10^{-10} \text{ Вт,}$$

где  $\bar{\lambda}$  – средняя длина волны (550 нм), а химико-акустический КПД свечения составил

$$W_{\text{люм}}/W_{\text{пог}} = 5.78 \cdot 10^{-10} \text{ Вт} / 5 \text{ Вт} = 1.2 \cdot 10^{-10}.$$

Переведя эти величины в единицы измерения G, получим значения выходов возбуждения и люминесценции для ионов  $\text{Tb}^{3+}$ , зная которые, найдем эти величины и для других ионов на основе данных табл. 1 по относительным выходам. Все полученные результаты приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

*Выходы возбуждения и люминесценции ионов лантанидов при ОПСЛ-РД в 70% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. [Ln<sup>3+</sup> = 10<sup>-2</sup> M]*

Ион	Ce <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>	Tb <sup>3+</sup>	Dy <sup>3+</sup>
G <sub>воз</sub> × 10 <sup>8</sup> , ион/100эВ	0.066	1.6	0.7	1.5	0.7
G <sub>люм</sub> × 10 <sup>7</sup> фотон/100 эВ	0.63	0.96	1.8	5.1	0.49

Полученные значения выходов могут быть использованы для оценки интегральных интенсивностей сонолюминесценции ионов лантанидов в растворах различной концентрации и при различной поглощаемой мощности облучения, имея в виду, что выходы люминесценции Ln<sup>3+</sup>, представляя собой выходы прямого действия заряженных частиц, должны быть пропорциональны доле энергии этих частиц, поглощенных непосредственно данными ионами, а не энергии, поглощенной всем раствором. В радиационной химии считается, что эта доля пропорциональна электронной доле иона лантанида, что равносильно пропорциональности от его молярной концентрации при малых (до 0.1 М) концентрациях. Пропорциональность светового выхода СЛ ионов лантанидов в водных растворах их концентрации была подтверждена в работе [6].

**Выводы.** Впервые измерены световые выходы люминесценции (G<sub>люм</sub>) и выходы образования возбужденных ионов (выходы возбуждения, G<sub>воз</sub>) для ряда трехвалентных ионов лантанидов (Ln<sup>3+</sup>) при однопузырьковой сонолюминесценции движущегося пузырька в растворах 10<sup>-2</sup> М Ln<sup>3+</sup> в

70% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Подтверждено, что, как ранее это было показано в случае радиационно возбуждаемой люминесценции ионов лантанидов [1], выход их сонолюминесцентного возбуждения при электронном переходе с изменением главного квантового числа (4f→5d, ион Ce<sup>3+</sup>) на порядок и менее ниже выхода возбуждения при переходе без его изменения (4f→4f, ионы Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> и др.).

*Работа выполнена в рамках Государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема №FMRS-2022-0077).*

### Литература

1. Казаков В.П., Шарипов Г.Л. Радиолюминесценция водных растворов. М.: Наука, 1986. 136 с.
2. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантанидов. Киев: Наукова Думка, 1989. 256 с.
3. Daniel R. Cooper, John A. Capobianco, and Jan Seuntjens. Radioluminescence studies of colloidal oleate-capped b-Na(Gd,Lu)F<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> nanoparticles (Ln = Ce, Eu, Tb) // *Nanoscale*. 2018. 10. P. 7821–7832.
4. Kukinov A.A., Balashova T.V., Ilichev V.A., Trufanov A.N., Ivin M.N., Obolensky S.V., Bochkarev M.N. X-Ray excited luminescence of organo-lanthanide complexes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. 21. 1628816292.
5. Seregina E.A., D'yachenko P.P., Tikhonov G.V. Application of an accelerator for subthreshold diagnostics of active liquid media for direct nuclear pumped lasers // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2000. P. 1022–1026.
6. Шарипов Г.Л., Гайнетдинов Р.Х., Абдрахманов А.М. Сонолюминесценция водных растворов солей лантанидов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2003. № 9. С. 1866–1869.
7. Маргулис М.А. Основы звукохимии. М. Высшая школа, 1984. 272 с.
8. Liang C., Xie J., Luo S. et al. A highly potent ruthenium(II)-sonosensitizer and sonocatalyst for *in vivo* sonotherapy // *Nat Commun*. 2021.12. P. 5001.
9. Gareev B.M., Abdrakhmanov A.M., Sharipov G.L. Single-bubble sonoluminescence of colloidal suspensions as a new technique for sonoluminescent spectroscopic analysis // *Applied Spectroscopy*. 2022. V. 76(11). P. 1375–1380.
10. Borisenok V.A. Sonoluminescence: experiments and models (Review) // *Acoust. Phys.* 61 (3). 2015. P. 308–332.
11. Серегина Е.А., Серегин А.А., Тихонов Г.В. Радиолюминесцентные свойства трехвалентных лантанидов в уранилсодержащих растворах оксихлорида фосфора // *Химия высоких энергий*. 2014. Т. 48. № 6. С. 440–446.

12. Гареев Б.М., Абдрахманов А.М., Шарипов Г.Л. Механизмы активации люминесценции ионов и атомов металлов при однопузырьковой сонолюминесценции // Вестник науки и образования. 2018. № 18-2(54). С. 5–8.

13. Hiller R., Putterman S.J., Barber B.P. Spectrum of synchronous picosecond sonoluminescence // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. №8. P. 1182–118423.

14. Hilgenfeldt S., Grossmann S., Lohse D. A simple explanation of light emission in sonoluminescence // Nature (London). 1999. V. 398. P. 402–405.

15. Sharipov G.L., Abdrakhmanov A.M., Gareev B.M. Luminescence of  $Tb^{3+}$  and  $Gd^{3+}$  ions in sonolysis under the conditions of a single bubble moving in aqueous solutions of  $TbCl_3$  and  $GdCl_3$  // Technical Physics. 2013. V. 58. P. 255–258.



## ON EXCITATION AND LUMINESCENCE OUTPUTS OF TRIVALENT LANTHANIDE IONS DURING SINGLE-BUBBLE SONOLYSIS OF SOLUTIONS IN SULFURIC ACID

© 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

The light yields of luminescence ( $G_{lum}$ ) and the yields of excited ion production (yields of excitation,  $G_{ext}$ ) were measured for the first time for a number of trivalent lanthanide ions ( $Ln^{3+}$ ) during moving single-bubble sonoluminescence in solutions of  $10^{-2}$  M  $Ln^{3+}$  in 70%  $H_2SO_4$ . The luminescence yields were determined by comparing the integrated sonoluminescence intensity of the test solution with the radioluminescence intensity of the reference light source, and the excitation yields were found from the relation  $G_{ext} = G_{lum}/\varphi$ , where  $\varphi$  are the photoluminescence quantum yields of  $Ln^{3+}$  ions in the solution, which were also measured experimentally in the work. Determined yields  $G_{lum} = (0.63, 0.96, 1.8, 5.1, 0.49) \times 10^7$  photon/100 eV and  $G_{ext} = (0.066, 1.6, 0.7, 1.5, 0.7) \times 10^8$  excited ions/100 eV for  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  ions,  $Dy^{3+}$ , respectively. It was confirmed that, as previously shown in the case of radiation-excited luminescence of lanthanide ions (Kazakov V.P., Sharipov G.L. Radioluminescence of aqueous solutions. M.: Nauka, 1986. p. 116), transition with a change in the principal quantum number ( $4f \rightarrow 5d$ ,  $Ce^{3+}$  ion) is an order of magnitude or less lower than the excitation yield in a transition without its change ( $4f \rightarrow 4f$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ , and others ions).

Keywords: single-bubble sonoluminescence, trivalent lanthanide compounds, sulfuric acid, photoluminescence.