

# МЕХАНИЗМЫ АКТИВАЦИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ И АТОМОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ ОДНОПУЗЫРЬКОВОЙ СОНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Гареев Б.М.<sup>1,3</sup>, Абдрахманов А.М.<sup>2</sup>, Шарипов Г.Л.<sup>3</sup>

Email: Gareev654@scientifictext.ru

<sup>1</sup>Гареев Булат Махмутович – кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник;

<sup>2</sup>Абдрахманов Айрат Маратович – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник;

<sup>3</sup>Шарипов Глюс Лябибович – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник,

лаборатория химии высоких энергий и катализа,  
Институт нефтехимии и катализа  
Уфимский федеральный исследовательский центр  
Российская Академия наук,  
г. Уфа

**Аннотация:** в данной статье исследованы нелетучие соли лантанидов, урана и щелочного металла - натрия при малых концентрациях в 75-процентном растворе серной кислоты в режиме однопузырьковой сонолюминесценции. Установлено, что при однопузырьковой сонолюминесценции в режиме движения для растворов, содержащих ионы  $Tb^{3+}$ ,  $UO_2^{2+}$  и  $Na^+$  в 75-процентной серной кислоте, появление линий ионов и атомов металлов обусловлено внутривпузырьковым возбуждением в результате попадания микрокапель раствора внутрь кавитационных пузырьков.

**Ключевые слова:** сонолюминесценция, кавитация, ионы металлов.

## MECHANISMS FOR THE ACTIVATION OF THE LUMINESCENCE OF IONS AND METAL ATOMS UNDER SINGLE BUBBLE SONOLUMINESCENCE

Gareev B.M.<sup>1,3</sup>, Abdrakhmanov A.M.<sup>2</sup>, Sharipov G.L.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Gareev Bulat Makhmutovich – Researcher;

<sup>2</sup>Abdrakhmanov Airat Maratovich – Researcher;

<sup>3</sup>Sharipov Glus Lyabibovich – Doctor of Chemistry, Leading Researcher,

INSTITUTE OF PETROCHEMISTRY AND CATALYSIS

UFA FEDERAL RESEARCH CENTER

RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES,

UFA

**Abstract:** in this article, nonvolatile salts of lanthanides, uranium and sodium are investigated at low concentrations in 75% sulfuric acid solution in the single-bubble sonoluminescence mode. It has been established that with single-bubble sonoluminescence in motion for solutions containing  $Tb^{3+}$ ,  $UO_2^{2+}$  and  $Na^+$  ions in 75% sulfuric acid, the appearance of lines of ions and metal atoms is due to intra-bubble excitation as a result of the nanodroplets of solution getting inside the cavitation bubbles.

**Keywords:** sonoluminescence, cavitation, metal ions.

УДК 544.576:535:378

Одной из нерешенных проблем сонохимии является механизм появления полос и линий ионов и атомов металлов в спектрах сонолюминесценции растворов их нелетучих соединений. Выяснение причин такого свечения при ультразвуковой кавитации, необходимо для понимания механизмов сонохимических реакций.

Ранее было установлено, что при многопузырьковом и однопузырьковом в режиме движения видах сонолиза нелетучие ионы металлов в водных растворах попадают внутрь кавитационных пузырьков при больших концентрациях (порядка 1 моль/л) соединений металлов [1-5]. Проникновение металлов в пузырек с последующей люминесценцией стимулируется деформациями пузырька при интенсивных движениях – модель инъекции микрокапель [6]. Было также показано, что для ионов трехвалентных лантанидов и уранила при меньших концентрациях, до  $10^{-1}$  моль/л, свечение металлов преимущественно обусловлено сонофотолюминесценцией, т.е. обычным переизлучением свечения самих пузырьков ионами металлов-люминофоров в объеме раствора. Сонофотолюминесценция может иметь место не только для деформированного, но и для недеформированного пузырька – модель горячей оболочки [7]. Однако, роль сонофотолюминесценции при концентрациях порядка  $10^{-3}$  моль/л и ниже для трехвалентных f-f ионов лантанидов (таких как тербий, европий, диспрозий) не может быть значительной ввиду слабого поглощения этими ионами сонолюминесценции растворителя при данных концентрациях и относительно малого квантового выхода фотолюминесценции этих ионов. Интересно было выяснить, может ли механизм инъекции микрокапель обеспечить люминесценцию металлов и при малых концентрациях в отсутствие сонофотолюминесценции. С этой целью была рассмотрена

однопузырьковая сонолюминесценция в режиме движения (ОПСЛ-РД) в растворах солей металлов низкой концентрации  $10^{-3}$  моль/л.

Экспериментальные данные по ОПСЛ-РД получены с использованием оборудования, ранее подробно описанного в работе [2]. Для приготовления растворов использовалась бидистиллированная вода, серная кислота и соединения металлов марки не ниже «хч». Растворы после приготовления дополнительно очищались от нерастворимых примесей пропусканием через фильтр МФАС"Б"1 с размерами пор 0,05 мкм. Растворы перед использованием дегазировались вакууммированием до давления 0,1 Торр, затем насыщались аргоном в течении одного часа при барботировании со скоростью подачи 15 мл/с под избыточным давлением 4 Торр. Спектры ОПСЛ-РД зарегистрированы для растворов, помещенных в стеклянную сферическую колбу объемом около 100 мл, непрозрачную в ультрафиолетовой области, чем объясняется резкая коротковолновая граница большинства спектров.

В работе исследована сонолюминесценция нелетучих солей  $TbCl_3$ ,  $UO_2SO_4$ ,  $NaCl$  при малой концентрации в 75 процентном растворе серной кислоты. Например, на рисунке 1(а, б, в) представлены спектры ОПСЛ-РД с линиями эмиттеров-ионов  $UO_2^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$  и атомарного эмиттера  $Na$  при двух значениях акустического давления  $P_a$ .

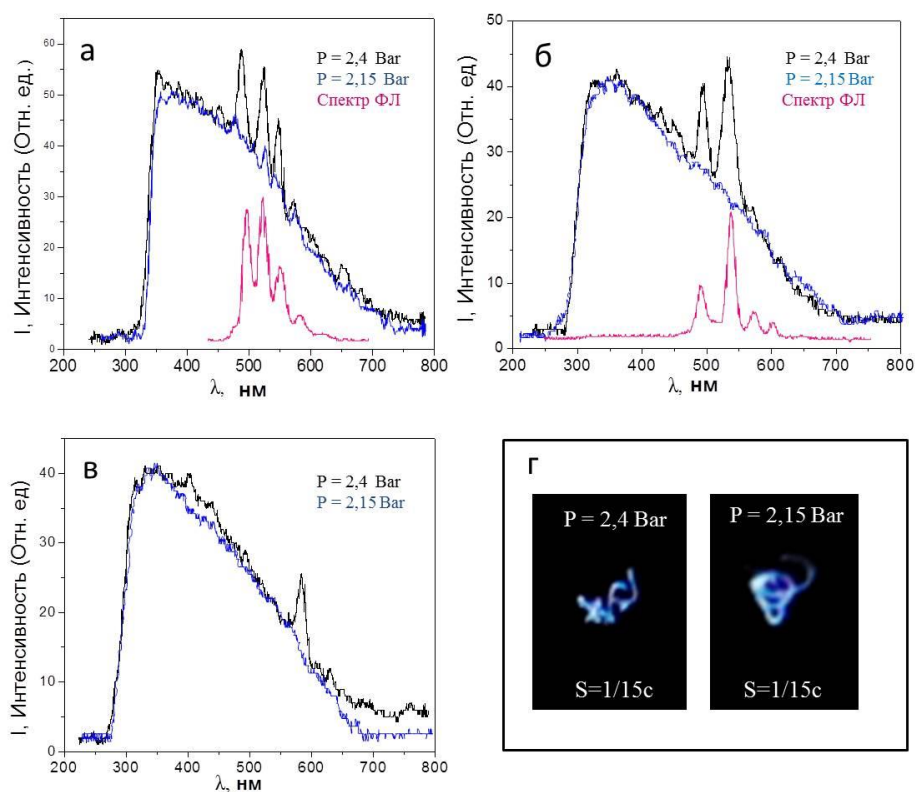


Рис. 1. Фотографии и спектры ОПСЛ-РД в 75% растворе серной кислоты: а –  $UO_2^{2+}$  ( $UO_2SO_4$ ), б –  $Tb^{3+}$  ( $TbCl_3$ ), в –  $Na$  ( $NaCl$ ), г – фотографии траекторий пузырька ( $T_{расств.} = 0-5$  °С,  $C = 10^{-3}$  моль/л,  $\Delta\lambda = 5$  нм)

Важно отметить тот факт, что линии металлов наблюдаются только при давлении  $P_a = 2,4$  Bar. При таком акустическом давлении пузырек

движется по сильно ломаной траектории (Рис. 1г), вследствие чего он, очевидно, испытывает большие деформации, сильно нарушающие его симметричную сферическую форму. В результате возникают условия для попадания нанок капель раствора, содержащих нелетучее соединение металла, внутрь пузырька, по крайней мере, в его приповерхностную область, где и происходит возбуждение ионов металлов (а также восстановление иона  $Na^+$  и возбуждение возникающего атома  $Na$ ) при соударениях с горячими частицами из газовой фазы.

При снижении давления до 2,15 Bar траектория движения пузырька является достаточно плавной, а в спектре присутствует лишь континуум растворителей. Поскольку этот континуум, обусловленный именно свечением самого пузырька, сохраняется практически неизменным, то и эффективность его переизлучения (если она существует) не должна меняться. Таким образом, сонофотолюминесценция не играет сколь-нибудь значительной роли в возбуждении ионов  $UO_2^{2+}$  и  $Tb^{3+}$  при использованной концентрации солей  $10^{-3}$  моль/л. Что касается атомарного натрия, то возможность его

сонофотолуминесценции вообще исключена, в силу отсутствия люминесценции атомарного натрия в растворе.

Установлено что для однопузырьковой сонолюминесценции в режиме движения в растворах, содержащих  $10^{-3}$  моль/л ионов  $Tb^{3+}$ ,  $UO_2^{2+}$  и  $Na^+$  в 75% серной кислоте, появление линий ионов и атомов металлов, как и в случае высоких концентраций (1 моль/л) обусловлено внутрипузырьковым возбуждением. Механизм сонофотолуминесценции для этих ионов не работает ввиду слабого поглощения сонолюминесценции растворителя и малых квантовых выходов люминесценции этих ионов.

#### *Список литературы / References*

1. Шарипов Г.Л., Гайнетдинов Р.Х., Абдрахманов А.М. Сонолюминесценция водных растворов солей лантанидов // Изв. АН. сер. хим., 2003. № 9. С. 1866-1869.
2. Шарипов Г.Л., Гареев Б.М., Абдрахманов А.М. Люминесценция ионов  $Tb^{3+}$  и  $Gd^{3+}$  при сонолизе в режиме одиночного движущегося пузырька в водных растворах  $TbCl_3$  и  $GdCl_3$  // Журнал технической физики, 2013. Т. 83. Вып. 2. С. 107-109.
3. Pflieger R., Schneider J, Siboulet B, Mohwald H., Nikitenko S.I. Luminescence of Trivalent Lanthanide Ions Excited by Single-Bubble and Multibubble Cavitations // J. Phys. Chem. B, 2013. 117. 2979–2984.
4. Pflieger R., Cousin V., Barre N., Moisy P., Nikitenko S. I. Ultrabright Sonoluminescence of Uranyl Ions in Aqueous Solutions // Meeting of the European Society of Sonochemistry (Ukraine July 01–05 2012). Lviv: Oral Communications, 2010. P. 68-69.
5. Шарипов Г.Л., Гареев Б.М., Абдрахманов А.М. Люминесценция атома Na в водном растворе при сонолизе в режиме одиночного движущегося пузырька // Письма в ЖТФ, 2012. Т. 38. Вып. 2. С. 40-45.
6. Matula T.J., Roy R.A., Mourad P.D. et al. Comparison of multibubble and single-bubble sonoluminescence spectra // Phys. Rev. Lett., 1995. V. 75. P. 2602–2605.
7. 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. С. 634–638.