

ОБ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ИНТЕНСИВНОСТЯХ КВАЗИЛИНИЙ ПЕРЕХОДОВ ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ В СПЕКТРАХ СОНО- И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНА Tb^{3+} В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Шарипов Г.Л.¹, Абдрахманов А.М.², Якшембетова Л.Р.³
Email: Sharipov677@scientifictext.ru

¹Шарипов Глюс Лябирович – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией;
²Абдрахманов Айрат Маратович – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник;
³Якшембетова Луиза Рузиевна – младший научный сотрудник
лаборатория химии высоких энергий и катализа,
Институт нефтехимии и катализа
Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук,
г. Уфа

Аннотация: в статье показано несовпадение отношений интенсивностей квазилиний излучательных переходов ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ (для переходов с разными $j = 0 - 6$), рассчитанных по спектрам фото-, или сонолюминесценции иона Tb^{3+} в водном растворе. Например, отношение интенсивностей для квазилиний с $j = 6$ (488 нм) и $j = 5$ (545 нм) в спектре фотолюминесценции раствора $TbCl_3$ равно 1,38, а в спектре его сонолюминесценции – 1,71. Эти изменения обусловлены различными условиями возбуждения и дезактивации иона Tb^{3+} при фото- и сонолюминесценции. Соответственно это: возбуждение при поглощении фотонов и дезактивация в гомогенном растворе при неизменном составе и структуре ближайшего окружения (первой координационной сферы) Tb^{3+} или возбуждение при соударениях с горячими частицами и частичная дезактивация в кавитационных пузырьках, где ближайшее окружение Tb^{3+} , влияющее на вероятность излучательных переходов, отличается от окружения в растворе.

Ключевые слова: сонолюминесценция, фотолюминесценция, ион тербия (III), интенсивности переходов в спектрах.

ABOUT RELATIVE INTENSITIES OF THE QUASILINES FOR ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ RADIATIVE TRANSITIONS IN THE SONO- AND PHOTOLUMINESCENCE SPECTRA OF Tb^{3+} ION IN AN AQUEOUS SOLUTION

Sharipov G.L.¹, Abdrakhmanov A.M.², Yakshembetova L.R.³

¹Sharipov Glus Lyabibovich – Doctor of Chemistry, Head of Laboratory;
²Abdrakhmanov Airat Maratovich – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Researcher;
³Yakshembetova Luiza Ruzilevna – Junior Researcher,
INSTITUTE OF PETROCHEMISTRY AND CATALYSIS
UFA FEDERAL RESEARCH CENTER OF THE RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES,
UFA

Abstract: it is shown that the intensity ratios for quasilines of the ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ radiative transitions (for transitions with different $j = 0 - 6$), calculated from the photo- or sonoluminescence spectra of the Tb^{3+} ion in an aqueous solution do not coincide. For example, the intensity ratio for quasilines with $j = 6$ (488 nm) and $j = 5$ (545 nm) in the photoluminescence spectrum of a $TbCl_3$ solution is 1.38, and in the spectrum of its sonoluminescence, 1.71. These changes are due to the different conditions for the excitation and deactivation of Tb^{3+} ion during photo- and sonoluminescence. Correspondingly, these are: excitation upon absorption of photons and deactivation in a homogeneous solution with a constant composition and structure of the nearest environment (first coordination sphere) of Tb^{3+} , or excitation upon collisions with hot particles and partial deactivation in cavitation bubbles, where the nearest environment of Tb^{3+} , which affects the probability of radiative transitions, differs from the environment in the solution.

Keywords: sonoluminescence, photoluminescence, terbium(III) ion, transition intensities in the spectra.

УДК 535.37+544.57

Спектры люминесценции иона Tb^{3+} в кристаллах и растворах состоят из узких полос в видимой области, обусловленных переходами между первым электронно-возбужденным состоянием (уровень 5D_4) и уровнями основного состояния 7F_j ($j = 0 - 6$) [1]. При невысоком спектральном разрешении тонкая структура полос неразличима и в литературе их часто называют просто линиями тербия. Мы предпочитаем термин квазилинии. Часто регистрируют лишь наиболее интенсивные квазилинии ($j = 6, 5, 4, 3$) с максимумами 488, 545, 585, 620 нм. Относительная интенсивность квазилиний, соответствующих приведенным переходам, зависит от влияющих на вероятности этих переходов состава и симметрии ближайшего окружения иона, и, при его неизменности в процессе возбуждения и дезактивации, не должна зависеть от

типа возбуждающего воздействия: фото-, радио-, хими-, электро- и т. д. Действительно, спектры фото- и радио- [2], хими- [3], соединений тербия одного и того же состава, зарегистрированные в схожих экспериментальных условиях, совпадают по положению максимумов и отношениям интенсивностей разных квазилиний. Изменение состава ближайшего окружения иона тербия может радикально повлиять на отношения вероятностей различных переходов. Это наблюдается, например, в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) при удалении молекул воды из кристаллогидрата $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ [3]. Такой же эффект характерен и для водных растворов, в частности, при добавлении серной кислоты к раствору хлорида тербия (рис.1). В этом случае ионы SO_4^{2-} вытесняют молекулы воды из ближайшего окружения ионов тербия, предположительно в акваионе $[Tb(H_2O)_6]^{3+}$ [1], меняя тем самым его симметрию и вероятности излучательных переходов, а следовательно, интенсивности квазилиний.

Кроме того, изменение отношений интенсивностей $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ квазилиний должно иметь место и при сравнении спектров ФЛ и многопузырьковой сонолюминесценции (МПСЛ) растворов тербия одинаковой концентрации, так как условия возбуждения и дезактивации ионов Tb^{3+} при МПСЛ и ФЛ разные. Например, при ФЛ водных растворов $TbCl_3$ возбуждение происходит при поглощении фотонов акваионами тербия в гомогенном растворе. В то же время, установлено [4,5], что МПСЛ тербия возникает преимущественно вследствие возбуждения ионов Tb^{3+} при столкновениях с горячими частицами в образующихся при сонолизе жидкости кавитационных пузырьках. Ионы тербия, очевидно, в виде тех же самых акваионов $[Tb(H_2O)_6]^{3+}$, попадают внутрь интенсивно движущихся пузырьков в составе мельчайших капелек, которые интенсивно испаряются в горячем объеме пузырька. Движущийся пузырек деформируется и эти деформации способствуют появлению микроструй, впрыскивающих жидкость в пузырек (механизм инъекции нанокпель [6]). Содержимое пульсирующего при акустических колебаниях пузырька быстро меняется, температура в нем достигает нескольких тысяч градусов К, а давление – сотен атмосфер. При этом маловероятно, что акваион тербия остается неизменным. Скорее всего, возбуждению при соударениях и дальнейшей дезактивации в пузырьке подвергается «сухой» ион Tb^{3+} . В этом случае, понятно, нельзя ожидать отношений интенсивностей квазилиний $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$, совпадающих с отношениями в случае гомогенного раствора при ФЛ.

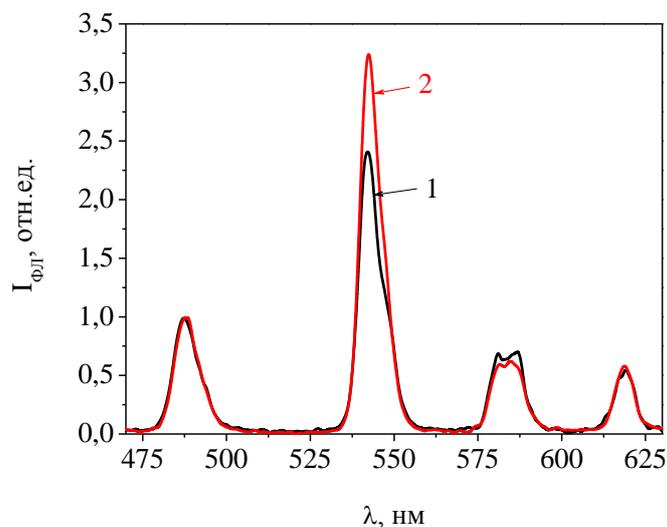


Рис. 1. Спектры ФЛ $0.005 M Tb^{3+}$ в воде (1) и $10 M H_2SO_4$ (2). Спектры нормированы при $\lambda = 488$ нм. Спектрофлюориметр Fluorolog – 3, $\Delta\lambda = 2$ нм

При рассмотрении спектров МПСЛ тербия в работах [4, 5] показано совпадение максимумов квазилиний с максимумами в спектрах ФЛ. Однако различия относительных интенсивностей квазилиний при МПСЛ и ФЛ не были замечены. Вероятно, на них не обратили внимания из-за того, что эти спектры обычно регистрируют в разных экспериментальных условиях, на разных приборах. Тем не менее, прогнозируемые различия в отношениях интенсивностей квазилиний $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ для ионов тербия при МПСЛ и ФЛ действительно существуют. Это подтверждает проведенное нами сравнение спектров МПСЛ и ФЛ тербия при одинаковых условиях на одном и том же приборе (таблица 1).

Таблица 1. Отношения интенсивностей квазилиний Tb^{3+} в спектрах ФЛ и МПСЛ водного раствора $0.5 M TbCl_3$ ^{a)}

λ , нм	$(I_{\lambda}/I_{488})_{СЛ}$	$(I_{\lambda}/I_{488})_{ФЛ}$
----------------	------------------------------	------------------------------

488	1,0	1,0
545	1,71	1,38
585	0,45	0,39
620	0,15	0,16

а) разрешение $\Delta\lambda$ для спектров 10 нм, монохроматор МДР-206.

Отметим не очень большую количественную величину изменений. Например, отношение I_{545}/I_{488} при переходе от ФЛ к МПСЛ растет в 1,24 раза, тогда как увеличение этого отношения для ФЛ при обезвоживании кристаллогидрата сульфата тербия по данным работы [3] равно 2,2. Мы полагаем, это связано с особенностью процесса дезактивации ионов $^*Tb^{3+}$ при МПСЛ. Время жизни возбужденного состояния 5D_4 для Tb^{3+} (около 400 мкс в водном растворе [1]) превышает период колебаний пузырька даже при низкой частоте сонолиза 20 кГц. В результате должны иметь место переходы возбужденных ионов из пузырька в раствор, как это реализуется для других короткоживущих продуктов сонолиза, например, Н и ОН. Поэтому дезактивация ионов $^*Tb^{3+}$, образуемых в пузырьке, должна быть двухстадийной: сначала в объеме пузырька для преимущественно «сухих» ионов, а затем в растворе, где возбужденные ионы приобретают сольватирующую «шубу» из молекул воды. Очевидно, на второй стадии дезактивации отношения интенсивностей квазилиний совпадают с таковыми для ФЛ и наличие этой стадии должно снижать суммарную величину эффекта увеличения отношения I_{545}/I_{488} при сонолизе.

Список литературы / References

1. *Полужтов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В.* Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. Киев: Наукова Думка, 1989. 256 с.
2. *Казаков В.П., Шарипов Г.Л.* Радиoluminesценция водных растворов. М.: Наука, 1986. 136 с.
3. *Мамыкин А.А., Мамыкин А.В., Остахов С.С., Казаков В.П.,* Хемилюминесценция при термическом разложении персульфата натрия в присутствии сульфата тербия. II. Влияние кристаллизационной воды // *Химия высоких энергий*, 2010. № 2(44). С. 142-145.
4. *Шарипов Г.Л., Гайнетдинов Р.Х., Абдрахманов А.М.* Сонолюминесценция водных растворов солей лантанидов // *Изв. АН. Сер. хим.*, 2003. № 9. С. 1866-1869.
5. *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. 117. P. 2979-2984.
6. *Xu H., Eddingsaas N.C., Suslick K.S.* Spatial separation of cavitating bubble populations: the nanodroplet injection model // *J. Am. Chem. Soc.*, 2009. 131. P. 6060–6061.