

ОДНОПУЗЫРЬКОВАЯ СОНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОЧАСТИЦ SmCl_2 В ДОДЕКАНЕ

Гареев Б.М.¹, Абдрахманов А.М.², Якупова С.М.³, Шарипов Г.Л.⁴

¹Гареев Булат Махмутович – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник;

²Абдрахманов Айрат Маратович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник;

³Якупова Светлана Михайловна – кандидат химических наук, младший научный сотрудник;

⁴Шарипов Глюс Лябибович – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник,

Лаборатория химии высоких энергий и катализа,

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,

г. Уфа

Аннотация: ультразвуковым диспергированием синтезирована коллоидная суспензия наночастиц соли двухвалентного самария в додекане. Средний размер частиц составил 15-25 нм. При однопузырьковом сонолизе в режиме движущегося пузырька в спектре сонолюминесценции зарегистрирована полоса с максимумом при 704 нм. Зарегистрированная полоса сонолюминесценции совпадает по положению с полосами фотолюминесценции иона Sm^{2+} в кристаллах хлорида самария, а также в суспензии их наночастиц в додекане. Полученный характеристический спектр Sm^{2+} пригоден для сонолюминесцентного спектроскопического анализа.

Ключевые слова: однопузырьковая сонолюминесценция, коллоидная суспензия наночастиц, додекан, SmCl_2 .

SINGLE BUBBLE SONOLUMINESCENCE SmCl_2 NANOPARTICLES IN DODECANE

Gareev B.M.¹, Abdrakhmanov A.M.², Yakupova S.M.³, Sharipov G.L.⁴

¹Gareev Bulat Makhmutovich – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Researcher;

²Abdrakhmanov Airat Maratovich - Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher;

³Yakupova Svetlana Mikhaylovna – Candidate of chemical sciences, junior researcher;

⁴Sharipov Glus Lyabibovich – Doctor of Chemistry, Leading Researcher,

LABORATORY OF HIGH ENERGY CHEMISTRY AND KATAZIZ,

INSTITUTE OF PETROCHEMISTRY AND CATALYSIS UFITS RAS,

UFA

Abstract: a colloidal suspension of divalent samarium salt nanoparticles in dodecane was synthesized by ultrasonic dispersion. The average particle size was 15-25 nm. During single-bubble sonolysis in the mode of a moving bubble, a band with a maximum at 704 nm was recorded in the sonoluminescence spectrum. The recorded sonoluminescence band coincides in position with the photoluminescence bands of the Sm^{2+} ion in samarium chloride crystals, as well as in a suspension of their nanoparticles in dodecane. The resulting characteristic spectrum of Sm^{2+} is suitable for sonoluminescent spectroscopic analysis.

Key words: single-bubble sonoluminescence, colloidal suspension of nanoparticles, dodecane, SmCl_2 .

УДК 544.576:535:378

Введение

Объекты, содержащие ионы лантанидов (Ln^{n+}), представляют интерес для люминесцентного анализа и находят широкое применение в химии, биологии, медицине для диагностики и визуализации различных процессов [1,2]. Свечение ионов Ln^{2+} , Ln^{3+} с характерными спектрами возникает при переходах их в электронно-возбужденные состояния под действием фото- и радиационного облучения, химических реакций, электрических и ультразвуковых полей. При этом наблюдается фото-, радио-, хеми-, электро-, сонолюминесценция данных ионов (ФЛ, РЛ, ХЛ, ЭЛ, СЛ), которые можно использовать для люминесцентного анализа. В настоящее время хорошо изучены, по крайней мере, в растворах, три первые три из указанных видов люминесценции ионов лантанидов, и эти исследования обобщены в работах [3-6]. К менее изученной относится СЛ Ln^{n+} . В этой области к настоящему времени зарегистрированы характеристические спектральные полосы ионов Ln^{3+} при режимах многопузырьковой СЛ (МПСЛ) [7-9], однопузырьковой СЛ (ОПСЛ) [8,10,11], однопузырьковой СЛ в режиме движущегося пузырька (ОПСЛ-РД) [10,12] в водных растворах, а также ОПСЛ-РД коллоидных суспензий соединений этих ионов [13]. Однако для соединений Ln^{2+} найдена только сонохемилюминесценция (СХЛ) ионов $^* \text{Eu}^{2+}$ и $^* \text{Sm}^{2+}$, возникающих при восстановлении соответственно Eu^{3+} и Sm^{3+} соногенерируемым в этиленгликоле сольватированным электроном [14,15]. Примеры же сонолюминесценции ионов Ln^{2+} , возникающей по самому типичному для способа соновозбуждения механизму образования эмиттеров в

результате их столкновительного возбуждения в пузырьковой плазме кавитационных пузырьков $\text{Ln}^{2+} + e^- \rightarrow * \text{Ln}^{2+} + (e^-)$ к настоящему времени не известны.

Настоящее сообщение посвящено обнаружению и описанию именно такой ОПСЛ-РД для иона двухвалентного самария, возникающей в коллоидных суспензиях в додекане наночастиц SmCl_2 . Зарегистрированный спектр СЛ этих наночастиц пополнит библиотеку характеристических спектров объектов сонолюминесцентного спектроскопического анализа и позволят идентифицировать и определять содержание ионов Sm^{2+} в данных объектах.

Экспериментальная часть

В работе использовали $\text{SmCl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, синтезированный из кристаллогидрата $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «химически чистый» Sigma Aldrich. Подробная методика синтеза и свойства полученной соли описаны в работе [16].

Суспензию наночастиц самария готовили путем добавления 0,1 г. порошка кристаллов соли хлорида самария(II) в додекан (Acros, 20 мл) и обработкой полученных взвеси 1,5 часа на диспергаторе УЗДН-2Т с погружным титановым волноводом. Последующим фильтрованием мембранным фильтром МФАС-1Б выделяли конечную фракцию суспензии с наночастицами размером менее 50 нм. Размер и распределение наночастиц по размерам определяли методом спектроскопии кросс-корреляции фотонов на приборе Nanophox Symphatec GmbH. ОПСЛ неподвижного пузырька и ОПСЛ-РД для этих образцов генерировалась и регистрировалась на установке ультразвукового облучения растворов и суспензий в сферическом резонаторе (100 мл), работающем в режиме левитации светящегося пузырька в центральной пучности стоячей волны на частоте около 27 кГц, подробная методика получения ОПСЛ описана в работе [12].

Спектр фотолюминесценции (ФЛ) при спектральном разрешении $\Delta\lambda = 2$ нм регистрировали при помощи спектрофлуориметра Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon). Спектры сонолюминесценции с разрешением 10 нм регистрировали при помощи спектрофлуориметра Aminco-Bowman J4-8202. Спектры ФЛ и СЛ исправлены на спектральную чувствительность регистрирующих систем и на поглощение света суспензиями. Спектры поглощения регистрировали спектрофотометром Shimadzu UV 1800.

Обсуждение результатов

На рисунке 1а приведено распределение размеров наночастиц в додекане, средний размер частиц составил 15-25 нм. Данная суспензия не обладает заметным поглощением в кювете $l = 1$ см в видимой области спектра (рис. 1б, кривая 4), лишь в ультрафиолетовой области заметен край слабого поглощения при 200-250 нм. Фотооблучение проводили на длине волны возбуждения 560 нм, при этом наблюдается полоса люминесценции с полушириной 25 нм с максимумом при 704 нм (рис. 1б, кривая 3). Данная полоса совпадает и с полосой фотолюминесценции кристаллов $\text{SmCl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Она обусловлена излучением света возбужденными ионами Sm^{2+} (электронный переход $4f^5 5d^1 \rightarrow 4f^6$), находящимися в твердом теле в соответствующем нанокристаллическом окружении.

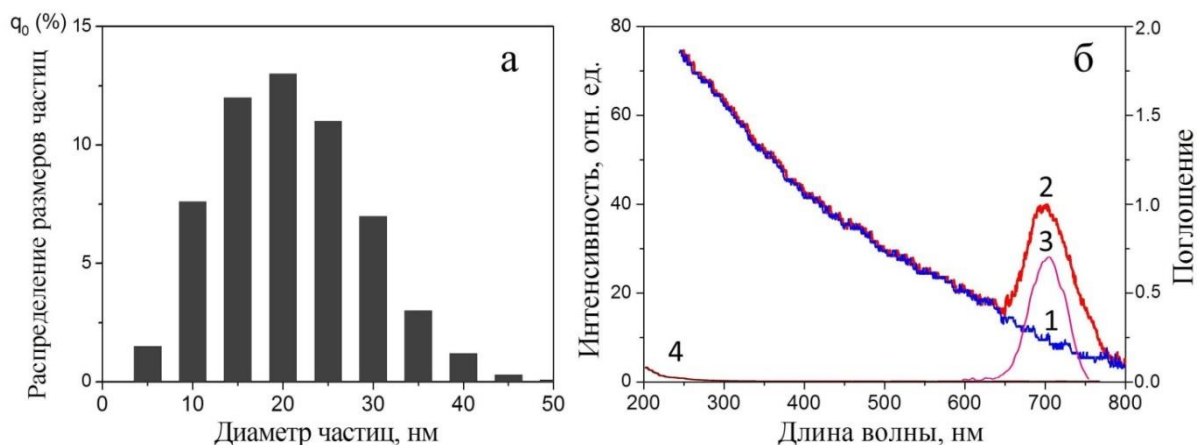


Рис. 1. Распределение размеров наночастиц SmCl_2 в додекане – а, спектры ОПСЛ (1) и ОПСЛ-РД (2), ФЛ (3) суспензии при $\lambda_{\text{возб}}=560$ нм ($\Delta\lambda = 10$ нм), спектр поглощения (4) – б.

На рисунке 16 (кривые 1, 2) приведены также соответствующие спектры ОПСЛ и ОПСЛ-РД коллоидной суспензии соли самария (II) в додекане. В обоих случаях в спектрах сонолюминесценции присутствует бесструктурная широкая полоса континуума свечения неравновесной пузырьковой плазмы с монотонно падающей интенсивностью от УФ к ИК области спектра. Данный континуум обусловлен свечением плазмы в пузырьке [10, 12]. Но в случае ОПСЛ-РД, в красной области спектра на фоне континуума присутствует также интенсивная полоса люминесценции с максимумом при 704 нм (кривая

2), которая совпадает с полосой в спектре ФЛ суспензии наночастиц SmCl_2 . Данная полоса сонолюминесценции обусловлена инъекцией наночастиц в деформируемый при движениях пузырьков и возбуждением в них центров люминесценции SmCl_2^{2+} при столкновениях наночастиц на периферии объема пузырька с заряженными частицами, преимущественно электронами, поступающими из горячего неравновесного плазменного ядра, периодически возникающего при сжатиях пузырька. Отсутствие этой полосы свечения при ОПСЛ (кривая 1), исключает возможный вклад сонофотолюминесценции (переизлучения в объеме суспензии частично поглощенного наночастицами коротковолновой части континуума) в данный механизм излучения света.

Заключение

Впервые зарегистрирована полоса люминесценции иона Sm^{2+} в спектре однопузырьковой сонолюминесценции для движущегося пузырька в коллоидной суспензии наночастиц SmCl_2 в додекане, идентичный полосе этого иона при электронном переходе $4f^55d^1 \rightarrow 4f^6$ в спектре фотолюминесценции с максимумом 704 нм. Полученный характеристический спектр Sm^{2+} пригоден для сонолюминесцентного спектроскопического анализа. Он пополняет библиотеку спектров объектов такого анализа и позволяет идентифицировать и определять содержание ионов Sm^{2+} .

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

Список литературы / References

1. *Золн В.Ф., Коренева Л.Г.* Редкоземельный зонд в химии и биологии // М.: Наука. 1980. 350 с.
2. *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.* 2019. 21. P. 16288.
3. *Poluektov N.S., Kononenko L.I., Efryushina N.P., Bel'tyukova S.V.* Spectrophotometric and Luminescence Methods for Lanthanide Determination // *Naukovadumka, Kiev*, 1989 [in Russian].
4. *Казаков В.П., Шарипов Г.Л.* Радиолюминесценция водных растворов // М.: Наука, 1986, 136 с.
5. *Серёгина Е.А., Серёгин А.А., Тихонов Г.В.* Радиолюминесцентные свойства трехвалентных лантанидов в уранилсодержащих растворах оксихлорида фосфора // *Химия высоких энергий*, 2014. 48(6) С. 440–446.
6. *Казаков В.П.* Хемилюминесценция уранила, лантоноидов и d-элементов // М.: Наука. 1980. 176 с.
7. *Sharipov G.L., Gainetdinov R.K., Abdrakhmanov A.M.* Sonoluminescence of aqueous solutions of lanthanide salts // *Rus. Chem. Bull.* 2003. 52. P. 1969.
8. *Pflieger R., Schneider J., Siboulet B., Mohwald H., Nikitenko S.I.* // *J. Phys. Chem.* 2013. 117 (10). P. 2979.
9. *Liang J., An Y., Chen W.* Tb (III) line intensities in multibubble sonoluminescence // *Ultrason. Sonochem.* 2019. 58 P. 104688.
10. *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.
11. *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.* 2015. 379 P. 497-500.
12. *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 // *Журнал технической физики*, 2013. 83(2). С. 107-110.
13. *Гареев Б.М., Абдрахманов А.М., Якшембетова Л.Р., Шарипов Г.Л.* Атомарная и ионная люминесценция диспрозия при сонолизе одиночным движущимся пузырьком коллоидной суспензии наночастиц, содержащих хлорид диспрозия // *Журнал прикладной спектроскопии*, 2023. 90(1). С. 13-17.
14. *Gareev B.M., Vasilyuk K.S., Galimov D.I., Sharipov G.L., Dzhemilev U.M.* Chemiluminescence of lanthanide ions $\text{Ln}^{(n-1)+}$ during reduction of Ln^{n+} with a solvated electron // *Doklady Physical Chemistry*, 2020. 494(2). С. 147-150.
15. *Sharipov G.L., Gareev B.M., Vasilyuk K.S., Galimov D.I., Abdrakhmanov A.M.* Generation of excited Sm^{2+} ion and luminescence during sonochemical reduction of Sm^{3+} by solvated electron // *Journal of Luminescence*, 2022. 246 P. 118859.
16. *Galimov D.I., Yakupova S.M., Bulgakov R.G.* Synthesis and luminescent properties of new molecular compounds of divalent lanthanides $\text{LnCl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Sm}, \text{Tm}, \text{and Eu}$) // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2023. 438(4). P. 114559.