

Однопузырьковая сонолюминесценция водных растворов хлоридов лантанидов и модели сонохимии нелетучих солей металлов

Г. Л. Шарипов¹⁾, Б. М. Гареев, А. М. Абдрахманов

Институт нефтехимии и катализа РАН, 450075 Уфа, Россия

Поступила в редакцию 9 апреля 2010 г.

Зарегистрирована однопузырьковая сонолюминесценция $d-f$ (Ce^{3+} , Pr^{3+}) и $f-f$ (Tb^{3+}) ионов лантанидов в водных растворах LnCl_3 . Показано, что свечение этих ионов представляет собой сонофотолуминесценцию – переизлучение в объеме раствора поглощенной коротковолновой части спектра излучения абсолютно черного тела, возникающего в пузырьке, левитирующем в поле стоячей ультразвуковой волны. Вследствие установленной неэффективности переизлучения в растворах GdCl_3 не наблюдалась однопузырьковая сонолюминесценция Gd^{3+} . Полученные результаты доказывают малую вероятность проникновения нелетучих ионов металла внутрь пузырька по модели горячей оболочки, которая могла бы работать при однопузырьковом сонолизе, и, тем самым, подтверждают справедливость модели инжекции капель, объясняющей попадание в пузырек, электронное возбуждение и люминесценцию $f-f$ ионов Gd^{3+} , Tb^{3+} при многопузырьковом сонолизе с интенсивностью, намного превышающей выход их сонофотолуминесценции.

Свечение при акустическом воздействии на жидкости, или сонолюминесценция (СЛ), может быть обусловлено разными механизмами и содержать спектральные компоненты, соответствующие излучению света из кавитационных пузырьков и объема жидкости. Излучение из пузырьков более интенсивное и его эмиттерами являются обычно легко испаряющиеся вещества, хотя известно, что сонолиз водных растворов нелетучих щелочногалогенидных солей также сопровождается газофазным излучением атомов металлов [1]. Механизм попадания металла в пузырек долго являлся интригующей проблемой сонохимии. Для его объяснения были предложены две модели. Согласно модели горячей оболочки [2], испарение акваионов или молекул соли металла с последующим образованием электронновозбужденных атомов металла может происходить из тонкого (до 100 нм) слоя, прилегающего к пузырьку. Этот слой прогревается под действием горячего газа в пузырьке, обладающем сферической симметрией. Допускалось, что диссоциация соли на атомы галогенида и металла с возбуждением и испарением последнего может происходить одновременно при ударах горячих частиц об стенку пузырька [2]. Модель инжекции капель [3] предлагает более радикальный способ испарения. Ее основу составляет деформированный пузырек. Благодаря действию поверхностных волн в нем возникают микроструи, впрыскивающие наноклапты жидкости в горячий объем пузырька.

До недавнего времени выбор между этими моделями был неосуществим. В 2009 г. показано, что при многопузырьковом сонолизе растворов солей Na в H_2SO_4 и H_3PO_4 в кавитационном облаке пространственно разделены области, где существуют пузырьки двух типов [4]. Непосредственно под торцом излучателя ультразвука располагаются малоподвижные и симметричные пузырьки. Спектр их излучения не содержит линию металлов. На некотором удалении существуют интенсивно перемещающиеся (и, вследствие чего, деформированные) пузырьки, спектр излучения которых содержит линию металлов. Даже без соли металла для 85% H_3PO_4 температура внутри пузырьков в верхней части облака составляет $9.5 \cdot 10^3$ К, а в нижней – только $4 \cdot 10^3$ К [5]. По заключению авторов, наряду с понижением степени сжатия газа в деформированных пузырьках именно испарение инжектированного раствора сильно понижает температуру этих пузырьков, и данные результаты доказывают предпочтительность модели инжекции капель.

В 2003 г. в дополнение к щелочным металлам обнаружен новый пример СЛ нелетучих соединений: свечение Ln^{3+} при многопузырьковом сонолизе водных растворов хлоридов лантанидов ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Eu}$) [6–8]. В отличие от атомов щелочных металлов, люминесценция которых в жидкости неизвестна, ионы Ln^{3+} прекрасно люминесцируют в растворе, поэтому основной особенностью их СЛ является возможная сонофотолуминесценция (СФЛ, или переизлучение ионами Ln^{3+} в объеме раствора свечения летучих и испарившихся в пузырьки молекул

¹⁾ e-mail: glus@anrb.ru

растворителя и растворенного газа). Как оказалось, СФЛ, действительно, объясняет многопузырьковую СЛ (МСЛ) $d-f$ иона Ce^{3+} (люминесценция обусловлена электронными переходами между $5d$ и $4f$ оболочками), тогда как МСЛ $f-f$ ионов Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} (внутриоболочечные переходы $4f-4f$) возникает, главным образом, из-за их непосредственного возбуждения в пузырьках. Происходит так потому, что квантовые выходы фотолюминесценции (ФЛ) $f-f$ ионов в воде ($\sim 10\%$ и менее) гораздо ниже, чем у церия ($\sim 100\%$ [9]), и переизлучение для этих ионов неэффективно, в то же время, церий люминесцирует при соударениях с частицами (причина возбуждения в горячих пузырьках) намного хуже, чем $f-f$ ионы [10].

С целью дальнейшей проверки вывода [4, 5] о справедливости модели инжекции капель, сделанного на основе рассмотрения МСЛ в концентрированных кислотах, где характер кавитационных процессов вследствие большой плотности и вязкости жидкости может отличаться от кавитации в воде, представляет интерес рассмотреть однопузырьковую сонолюминесценцию (ОПСЛ) в водных растворах лантанидов. При ОПСЛ свечение обусловлено пульсациями в ультразвуковом поле заведомо симметричного пузырька [11]. Из-за этого испарение нелетучей соли в пузырек возможно только при реализации модели горячей оболочки, следовательно, если она не работает, то характеристическая ОПСЛ, как $d-f$, так и $f-f$ ионов лантанидов, в отличие от их МСЛ, должна иметь признаки только СФЛ. Настоящая работа посвящена решению поставленной задачи.

Для получения ОПСЛ применяли экспериментальное оборудование, аналогичное описанному в литературе [11]. Использовали сферические колбы из стекла диаметром 55–65 мм с кварцевым окошком диаметром ~ 1 см в нижней части. Стоячая ультразвуковая волна возбуждалась кольцевыми пьезокерамическими преобразователями ЦТБС-8 фирмы “Элпа” диаметром 20×8 и толщиной 4 мм, оппозитно приклеенными к стенкам колбы эпоксидным клеем. На преобразователи подавалось синусоидальное напряжение от генератора ГЗ-33 частотой 24–27 кГц. Для регистрации спектров ОПСЛ и ФЛ с разрешением 6 нм использовали спектрофлуориметр Aminco-Bowman J8202 с детектором – ФЭУ Hamamatsu 1P28. Решетка монохроматора люминесценции имела 600 штрихов/мм и максимум блеска при 500 нм. Спектры поглощения в кювете 1 см регистрировали на спектрофотометре Спекорд UV-VIS. Для приготовления растворов использовалась бидистиллированная вода и соли лантанидов $LnCl_3 \cdot nH_2O$ ($n = 6, 7$) фир-

мы “Ланхит” с чистотой по лантаниду 99.99%. Перед регистрацией спектров ОПСЛ раствор в колбе дегазировали вакуумированием примерно до 1 мм рт.ст. и охлаждали до 10–12 °С. Приведенные спектры ОПСЛ представляют собой результат усреднения 10–20 зарегистрированных в аналогичных условиях спектров.

Полученный нами спектр воздушного пузырька при ОПСЛ в воде подобен спектру, описанному в литературе. Без введения поправок на спектральную чувствительность детектирующей системы, данный спектр представляет собой континуум в области 190–800 нм с широким, слегка структурированным, максимумом в районе от 300 до 400 нм, если регистрация производится решеткой с максимумом блеска 300 нм и ФЭУ с фотокатодом типа S-20 [11]. В нашем случае (фотокатод S-5, менее чувствительный в области 200–250 нм) максимум спектра несколько сдвинут в длинноволновую область, а коротковолновая часть относительно менее интенсивна, чем в [11] (рис.1). Известно, что после введения поправок максимум в

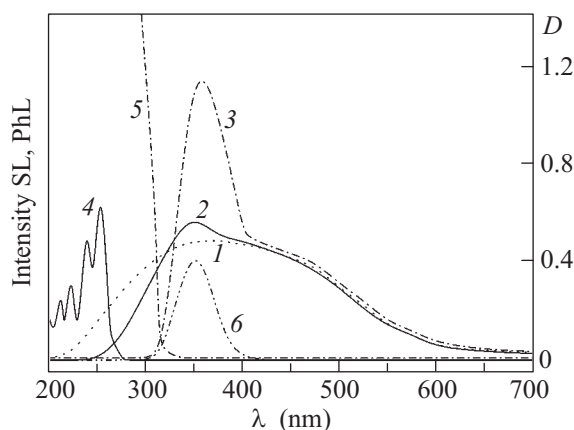


Рис.1. Спектры сонолюминесценции (SL): воды – 1, водных растворов $CeCl_3$ 10^{-3} моль/л – 2 и 0.1 моль/л – 3. Спектры поглощения ($D - opt. density$) тех же растворов церия соответственно 4 и 5 (правая шкала). Спектр фотолюминесценции (PhL) растворов 10^{-3} моль/л $CeCl_3$ – 6

спектре ОПСЛ сильно сдвигается в коротковолновую область (менее 250 нм), где точное определение его местоположения затруднено из-за больших ошибок в нахождении поправочных коэффициентов. Во всяком случае, общепринято, что истинный спектр ОПСЛ воды, откалиброванный в абсолютных единицах Вт/нм, представляет собой монотонно спадающую кривую, которая на участке от ~ 250 до 700 нм достаточно точно аппроксимируется излучением абсолютно чер-

ного тела с эффективной температурой $1.5\text{--}2.5 \cdot 10^4$ К и радиусом порядка 10^3 нм [11, 12].

Существенным для нашего исследования обстоятельством является то, что именно наиболее интенсивная коротковолновая часть спектра ОПСЛ воды при 200–250 нм в растворах солей лантанидов поглощается, и это обуславливает возможность СФЛ. Наличие при однопузырьковом сонолизе интенсивного УФ излучения повышает эффективность механизма переизлучения по сравнению с его эффективностью при многопузырьковом сонолизе. Спектр МСЛ воды излучением абсолютно черного тела не аппроксимируется, его коротковолновая часть, не содержащая излучения менее 230–220 нм, обусловлена высвечиванием радикала ОН (узкий максимум 311 нм и плечо при 280 нм) [1].

Как отмечалось, эффективнее всего механизм переизлучения работает в случае церия. Хотя в спектрах поглощения достаточно интенсивные полосы разрешенных $f-d$ переходов характерны для всех ионов Ln^{3+} , однако именно у Ce^{3+} они наиболее интенсивны [9] и обеспечивают оптическую плотность раствора более 0.1 в слое 1 см в диапазоне 200–300 нм при концентрации 10^{-3} моль/л (рис.1). В результате этого, а также высокого квантового выхода ФЛ, уже при этой концентрации в спектре ОПСЛ раствора церия заметен локальный максимум, совпадающий с максимумом 355 нм в спектре ФЛ CeCl_3 (рис.1). Небольшой относительный вклад СФЛ церия в спектр ОПСЛ этого раствора, несмотря на довольно значительное поглощение излучения воды, объясняется фокусировкой системы регистрации спектра на центр колбы, где находится пузырек. Так, в данном растворе на пути от пузырька до кварцевого окошка (3 см) поглощается около 90% света с длиной волны 234 нм (примерная середина широкой полосы поглощения CeCl_3). Хотя практически весь поглощенный свет, направлявшийся ранее на щель монохроматора, затем переизлучается ионами Ce^{3+} , однако при этом, во-первых, он испускается в сферу с телесным углом 4π стеррад, во-вторых, переизлучаемый свет большей частью находится не в фокусе системы регистрации (радиус сферы 50% поглощения на этой длине волны равен ~ 0.9 см). Таким образом, при данной концентрации искажает спектр ОПСЛ воды не столько переизлучаемый, сколько поглощаемый церием свет (начало спектра ОПСЛ с 250 нм). При концентрации церия 0.1 моль/л радиус сферы 50% поглощения в 100 раз меньше (~ 0.1 мм), поэтому практически весь поглощенный свет переизлучается из центра колбы. Вследствие этого в спектре ОПСЛ заметно как сильное поглощение (начало коротковолнового края лишь

с 300 нм), так и явное наличие интенсивной полосы излучения Ce^{3+} , по форме полностью совпадающей с полосой ФЛ и наложенной на континуум воды (рис.1).

Излучение церия не может быть обусловлено его попаданием в пузырек по модели горячей оболочки, поскольку, как показано ранее при изучении радиолюминесценции (РЛ) и МСЛ лантанидов, выход возбуждения и люминесценции церия при соударениях с частицами крайне мал [10]. В частности, это ведет к тому, что интенсивность как РЛ, так и МСЛ CeCl_3 , намного ниже, чем интенсивность РЛ и МСЛ TbCl_3 при одинаковой концентрации. В то же время, квантовый выход ФЛ ионов Tb^{3+} в воде (8,5% [9]) на порядок меньше выхода ФЛ Ce^{3+} . Примерно такое соотношение выходов свечения этих двух ионов мы видим и из сравнения спектров ОПСЛ (рис.1 и 2). Далее, рост концентрации тербия в 5 раз практически не влияет на интенсивность его характеристических полос 488 и 545 нм, едва наблюдаемых на фоне длинноволнового крыла спектра континуума воды. Этот факт можно объяснить тем, что увеличение концентрации тербия от 0.1 до 0.5 моль/л незначительно смещает длинноволновый край полосы поглощения (рис.2), не влияя сильно на количество

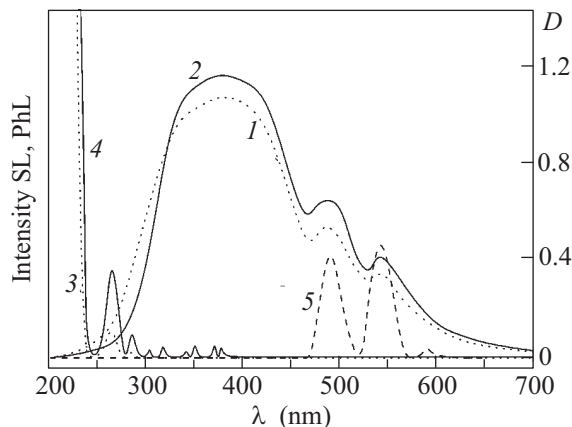


Рис.2. Спектры SL водных растворов TbCl_3 0.1 моль/л – 1 и 0.5 моль/л – 2; спектры поглощения D (правая шкала) тех же растворов соответственно 3 и 4. Спектр PhL раствора 0.1 моль/л TbCl_3 – 5

поглощаемого, а следовательно, и переизлучаемого света. Аналогичное изменение концентрации тербия при многопузырьковом сонолизе приводит к прямо пропорциональному увеличению интенсивности его МСЛ, возникающей из-за попадания ионов Tb^{3+} в пузырьки [6].

Другими доказательствами того, что при однопузырьковом сонолизе свечение ионов лантанидов обу-

словлено СФЛ, являются следующие факты. Так, ФЛ Gd^{3+} возбуждается в очень узких $f-f$ полосах при 270–276 нм, имеющих слабую интенсивность в спектрах поглощения. Малоэффективна для возбуждения ФЛ гадолиния и чуть более интенсивная коротковолновая полоса (вероятно, $f-d$) поглощения с максимумом ~ 205 нм. Таким образом, гадолиний плохо поглощает УФ излучение, даже испускаемое при однопузырьковом сонолизе воды. Кроме того, квантовый выход его ФЛ невелик ($< 20\%$ [9]). Вследствие невысокой эффективности механизма переизлучения следовало ожидать низкого выхода ОПСЛ этого иона, если только он не возбуждается непосредственно в пузырьке. Действительно, нам не удалось обнаружить узкую полосу его люминесценции (311 нм) в спектрах ОПСЛ водных растворов $GdCl_3$. Заметим, что МСЛ этого иона, в силу того, что гадолиний, как и тербий, хорошо люминесцирует при соударениях с частицами, очень интенсивная [7]. В то же время, при многопузырьковом сонолизе не регистрировалось свечение Pt^{3+} [6]. Этот $d-f$ ион, как и Ce^{3+} , плохо люминесцирует при соударениях с частицами. Хотя квантовый выход ФЛ Pt^{3+} почти так же высок ($\sim 95\%$ [9]), как у Ce^{3+} , максимум полосы его интенсивного $f-d$ поглощения (213 нм), слишком коротковолновый для возможности реализации СФЛ при многопузырьковом сонолизе. Напротив, при однопузырьковом сонолизе люминесценция Pt^{3+} наблюдается (рис. 3). К данному рисунку необходимо сделать

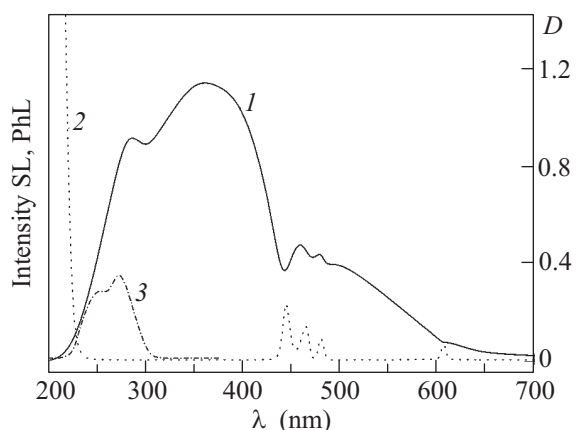


Рис. 3. Спектры водного раствора 0.05 моль/л $PtCl_3$: SL – 1, поглощения D (правая шкала) – 2, PhL – 3

следующие пояснения. Наиболее интенсивный по литературным данным [13] первый максимум празеодима при 243 нм в зарегистрированном нами спектре ФЛ виден лишь в виде плеча, так как имеет меньшую интенсивность, чем последующие неразрешенные в данном спектре локальные максимумы 260,

271 нм [13], что обусловлено резким падением чувствительности ФЭУ в этом спектральном интервале. Вклад излучения празеодима в спектр ОПСЛ воды соответствует полученному спектру ФЛ, и он явно заметен по увеличению интенсивности свечения при 220–250 нм и формированию локального максимума в районе 260–280 нм. Кроме того, особенностью этого спектра ОПСЛ является наличие провалов на длинноволновом крыле континуума в области 444, 469, 483 и 607 нм, которые формируются из-за наличия здесь полос $f-f$ поглощения (СФЛ за счет этого поглощения можно пренебречь, так как ее квантовый выход не более 0.01% [13]).

Таким образом, зарегистрирована ОПСЛ $d-f$ и $f-f$ ионов лантанидов, которая представляет собой переизлучение в объеме раствора поглощенной коротковолновой части свечения абсолютно черного тела, испущенного из пузырька в воде, левитирующего в поле стоячей ультразвуковой волны. Полученный результат доказывает малую вероятность проникновения нелетучих ионов металла внутрь пузырька по модели горячей оболочки и тем самым подтверждает справедливость модели инжекции капель, лучше объясняющей попадание в пузырек, электронное возбуждение и люминесценцию $f-f$ ионов лантанидов и атомов щелочных металлов при многопузырьковом сонолизе. Следует, однако, отметить, что модель инжекции капель, основанная в классическом варианте [3] на тепловой теории СЛ, и предполагающая, как и для симметричного одиночного пузырька, электронное возбуждение содержимого деформированного пузырька только в результате разогрева его при адиабатическом сжатии, в общих чертах не противоречит и электрической теории СЛ. В рамках последнего варианта данной теории (локальной электризации кавитационных пузырьков) [14], очевидно, нельзя исключить также возможности инжекции наноклапей при электрическом пробое деформированных пузырьков.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант # 08-02-97000.

1. М. А. Маргулис, УФН **170**, 263 (2000).
2. М. А. Маргулис, А. Ф. Дмитриева, Журнал физической химии **56**, 875 (1982).
3. T. J. Matula, R. A. Roy, P. D. Mourad et al., Phys. Rev. Lett. **75**, 2602 (1995).
4. H. Xu, N. C. Eddingsaas, and K. S. Suslick, JACS **131**, 6060 (2009).
5. H. Xu, N. G. Glumac, and K. S. Suslick, Angew. Chem. Int. Ed. **49**, 1079 (2010).

6. Г. Л. Шарипов, Р. Х. Гайнетдинов, А. М. Абдрахманов, Изв. АН, сер. хим. стр. 1866 (2003).
7. Г. Л. Шарипов, Р. Х. Гайнетдинов, А. М. Абдрахманов, Изв. АН, сер. хим. стр. 1341 (2005).
8. Г. Л. Шарипов, Р. Х. Гайнетдинов, А. М. Абдрахманов, Изв. АН, сер. хим. стр. 1793 (2008).
9. Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко, Н. П. Ефрюшина, С. В. Бельтюкова, *Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов*, Киев: Наукова думка, 1989.
10. Г. Л. Шарипов, Письма в ЖЭТФ **85**, 559 (2007).
11. D. F. Gaitan, A. A. Atchley, S. D. Lewia et al., Phys. Rev. E **54**, 525 (1996).
12. R. Hiller, S. J. Putterman, and B. P. Barber, Phys. Rev. Lett. **69**, 1182 (1992).
13. А. Г. Светашев, М. П. Цвирко, Оптика и спектроскопия **51**, 1034 (1981).
14. М. А. Маргулис, И. М. Маргулис, Журнал физической химии **81**, 136 (2007).