

АТОМАРНАЯ И ИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ДИСПРОЗИЯ ПРИ СОНОЛИЗЕ ОДНОЧНЫМ ДВИЖУЩИМСЯ ПУЗЫРЬКОМ КОЛЛОИДНОЙ СУСПЕНЗИИ НАНОЧАСТИЦ, СОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИД ДИСПРОЗИЯ

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

УДК 535.378:620.3

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2023-90-1-13-17>

Институт нефтехимии и катализа, Уфимский федеральный исследовательский центр РАН,
Уфа, Россия; e-mail: gareev-bulat@yandex.ru

(Поступила 5 сентября 2022)

В рамках исследований по развитию сонолюминесцентной спектроскопии зарегистрирована атомарная и ионная однопузырьковая сонолюминесценция диспрозия в режиме движения пузырька в стоячей ультразвуковой волне в коллоидной додекановой супензии наночастиц SiO_2 , содержащих DyCl_3 . В спектре данной сонолюминесценции с разрешением $\Delta\lambda = 1 \text{ нм}$ одновременно с молекулярными линиями SiO зарегистрированы линии Dy , Dy^+ в области 350—450 нм, обусловленные попаданием наночастиц в пузырек при сонолизе супензии и последующим столкновительным возбуждением эмиттеров в пузырьковой плазме. При спектральном разрешении $\Delta\lambda = 10 \text{ нм}$ зарегистрированы полосы люминесценции Dy^{3+} с максимумами 477 и 570 нм, возникающие по такому же механизму возбуждения. Методом сравнения экспериментального и температурно-зависимых расчетных спектров Dy , Dy^+ получена электронная температура $T_e = 7000 \pm 300 \text{ K}$ в возникающей при схлопываниях пузырька неравновесной плазме, где излучают свет атомы и ионы диспрозия.

Ключевые слова: однопузырьковая сонолюминесценция, диоксид кремния, хлорид диспрозия, додекан, коллоидная супензия.

As part of research on the development of sonoluminescent spectroscopy, atomic and ionic single-bubble sonoluminescence of dysprosium was first recorded in the mode of bubble movement in a standing ultrasonic wave in a colloidal dodecane suspension of SiO_2 nanoparticles containing DyCl_3 . In the spectrum of this sonoluminescence with a resolution of $\Delta\lambda = 1 \text{ nm}$, the Dy , Dy^+ lines in a region of 350–450 nm were recorded together with the molecular SiO lines, due to the entry of nanoparticles into the bubble during sonolysis of the suspension and subsequent collisional excitation of emitters in the bubble plasma. At a spectral resolution of $\Delta\lambda = 10 \text{ nm}$, Dy^{3+} luminescence bands with maxima at 477 and 570 nm, which appear by the same excitation mechanism, were recorded. By comparing the experimental and temperature-dependent calculated spectra of Dy , Dy^+ , the electron temperature of $T_e = 7000 \pm 300 \text{ K}$ was found in the nonequilibrium plasma that occurs during bubble collapse, where dysprosium atoms and ions emit light.

Keywords: single-bubble sonoluminescence, silicon dioxide, dysprosium chloride, dodecane, colloidal suspension.

Введение. Обнаружение в спектрах сонолюминесценции (СЛ) водных растворов атомарных линий щелочных и щелочноземельных металлов [1, 2] обусловило развитие сонолюминесцентной спектроскопии [3—5]. Это новый метод люминесцентного анализа — идентификация и определение содержания элементов, преимущественно металлов, в растворах по характеристическим линиям в спек-

ATOMIC AND IONIC LUMINESCENCE OF DYSPROSIIUM AT SONOLYSIS BY A SINGLE MOVING BUBBLE OF A COLLOIDAL SUSPENSION OF NANOPARTICLES CONTAINING DYSPROSIIUM CHLORIDE

Б. М. Гареев*, А. М. Абдрахманов, Л. Р. Якшембетова, Г. Л. Шарипов (Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia; e-mail: gareev-bulat@yandex.ru)

трах СЛ. Изучение характеристических спектров СЛ позволяет измерять температуру и давление в среде, где излучают свет атомы элементов [6]. До недавнего времени атомарные спектры СЛ регистрировали для растворов соединений металлов при традиционном режиме сонолиза с образованием множества кавитационных пузырьков, движущихся в жидкости под волноводом, когда имеет место соответствующая многопузырьковая сонолюминесценция (МПСЛ) [1—6]. При другом известном режиме сонолиза под действием одиночного неподвижного, но пульсирующего с частотой ультразвука в пучности стоячей волны пузырька, с генерацией соответствующей однопузырьковой сонолюминесценции (ОПСЛ) [7], получение линейчатых атомарных спектров металлов долгое время считалось невозможным, регистрировали лишь широкую полосу континуума свечения пузырьковой плазмы [8]. Большинство соединений металлов — малолетучие соли, попадание которых при ОПСЛ в неподвижный пузырек, где происходит столкновительное возбуждение атомов металла в неравновесной плазме [9], путем простого испарения со стенки пузырька неэффективно. При режиме МПСЛ соли металлов попадают в газовый объем через деформированные при их интенсивных движениях стенки пузырьков в составе возникающих микроструй жидкости и при высокой температуре внутри пузырьков испаряются гораздо лучше (sonoхимический механизм инъекции нанокапель) [10]. Однако этот механизм позволяет получать спектры металлов только при концентрациях их соединений в растворе ≥ 0.1 моль/л. Для металлов с энергией ионизации ≥ 7.65 эВ и температурой кипения ≥ 2700 °C, например Cu, Cd, Sc, атомарные спектры не регистрируются с применением техники МПСЛ даже при высокой концентрации их солей в водном растворе [4, 5]. Лучшие результаты в получении спектров металлов дают использование техники ОПСЛ в режиме движения (ОПСЛ-РД) пузырька в растворах [10], а также техники ОПСЛ-РД в коллоидных суспензиях (ОПСЛ-РД КС) [11], где определяемые металлы попадают в пузырьковую плазму совместно с инжектируемыми нанокаплями в составе наночастиц. Перевод ионов металлов из водных растворов в наночастицы КС легко осуществляется, например, адсорбцией пористыми наночастицами SiO₂. Применение указанной техники позволяет получать характеристические спектры при более низких концентрациях определяемых металлов, чем при МПСЛ, и спектры металлов, не регистрируемые при МПСЛ. Так, при ОПСЛ-РД КС зарегистрированы ранее неизвестные атомарные спектры для Cu, Ru [12], Cd, Al, Pt, Ni, Ti [13]. Отметим, что среди них Cu, Ru, Cd, Pt относятся к элементам с не регистрируемыми при МПСЛ (по отмеченным выше критериям [4, 5]) характеристическими атомарными спектрами.

При поиске новых объектов для СЛ-анализа особый интерес представляют лантаниды (Ln), люминесценцию которых широко используют в химии, биологии, медицине для диагностики различных процессов [14]. СЛ в водных растворах соединений ионов Ln³⁺ ранее исследовали неоднократно [15—20], однако линейчатые атомарные спектры не были зарегистрированы. В то же время для ряда лантанидов зарегистрированы характеристические полосы Ln³⁺ при режимах МПСЛ [15, 18, 20], ОПСЛ [16, 18, 19], ОПСЛ-РД [17, 19] ОПСЛ-РД КС [21]. Маловероятно, что в отличие от многозарядных ионов других металлов, которые в условиях пузырьковой плазмы восстанавливаются до атомов и дают соответствующую люминесценцию, ионы лантанидов не включаются в процесс sonoхимического восстановления Ln³⁺→Ln²⁺→Ln⁺→Ln. Отсутствие атомарных линий в спектрах пузырьковой плазмы, найденное в указанных работах, объясняется гораздо меньшей вероятностью (сечением) столкновительного возбуждения атомов лантанидов по сравнению с атомами большинства других металлов, что обуславливает низкую интенсивность линий Ln, не достаточную для их регистрации в условиях получения СЛ-спектров. Действительно, по данным об интенсивностях аналитических линий элементов, возникающих в условиях электроразрядной плазмы [22], интенсивность линий большинства лантанидов составляет от 40 до 200 усл. ед. по сравнению с 9000 усл. ед. для линий щелочных металлов. Среди лантанидов выделяются лишь иттербий и диспрозий с наибольшей интенсивностью 400 и 1000 усл. ед., что дает возможность зарегистрировать их атомарные линии. Действительно, атомарный спектр иттербия зарегистрирован с использованием техники ОПСЛ-РД КС [23].

Цель настоящей работы — получение характеристических атомарных линий и ионных полос в СЛ-спектре диспрозия, полученном по технике ОПСЛ-РД коллоидных додекановых суспензий при различных режимах регистрации спектров, и определение электронной температуры, достигаемой в неравновесной плазме пузырька, генерирующего сонолюминесценцию в этих суспензиях.

Эксперимент. Диспергирующей фазой КС служил додекан фирмы Acros. Для приготовления исходного водного раствора использована бидистиллированная вода и DyCl₃ “хч”. По методике [11] микромезапористый порошок SiO₂ (0.4 г) насыщали ионами лантанида путем адсорбции из исходного раствора (5 мл, 188.6 мг DyCl₃·6H₂O), высушивали вакуумированием и диспергировали в течение

1 ч в 100 мл додекана при многопузырьковом сонолизе на частоте ультразвука 20 кГц с последующим фильтрованием для выделения конечной фракции КС с наночастицами размером <50 нм. Частицы большего размера быстро разрушают пузырек и не позволяют наблюдать СЛ. Методика получения ОПСЛ в сферическом резонаторе описана в [11]. Поглощенная мощность ультразвука при регистрации спектров СЛ ~5 Вт. Спектры, полученные с использованием сканирующего монохроматора МДР-206 и счетчика фотонов PCU-100, исправлены на спектральную чувствительность регистрирующей аппаратуры.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведено распределение по размерам полученных ультразвуковым диспергированием в додекане наночастиц SiO_2 с нанесенным DyCl_3 , средний размер которых 15—25 нм.

На рис. 2, а представлен усредненный по результатам 10 съемок спектр ОПСЛ-РД синтезированной КС при спектральном разрешении $\Delta\lambda = 1$ нм. В спектре четко идентифицированы согласно [22] линии Dy и Dy^+ при 353 (Dy⁺), 365 (Dy⁺), 376(Dy⁺), 387(Dy⁺), 397(Dy⁺), 400 (Dy⁺), 405, 416, 419, 421 и 459 нм. Наряду с атомарными линиями диспрозия присутствуют малоинтенсивные линии молекулярного эмиттера SiO (продукта разложения SiO_2 в пузырьке), идентифицированные по [24]. Для неподвижного пузырька при данных условиях в спектре ОПСЛ атомарные и молекулярные эмиттеры не наблюдаются. Регистрируется лишь широкополосный континуум свечения пузырьковой плазмы,

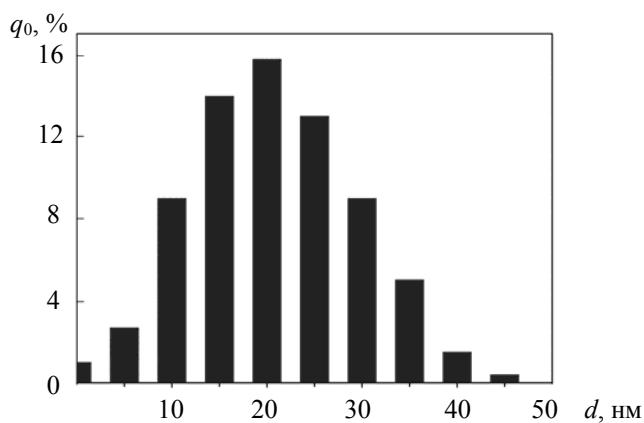


Рис. 1. Распределение по размерам наночастиц диоксида кремния, насыщенных хлоридом диспрозия, в додекане. Лазерный анализатор Sald-7101 Shimadzu

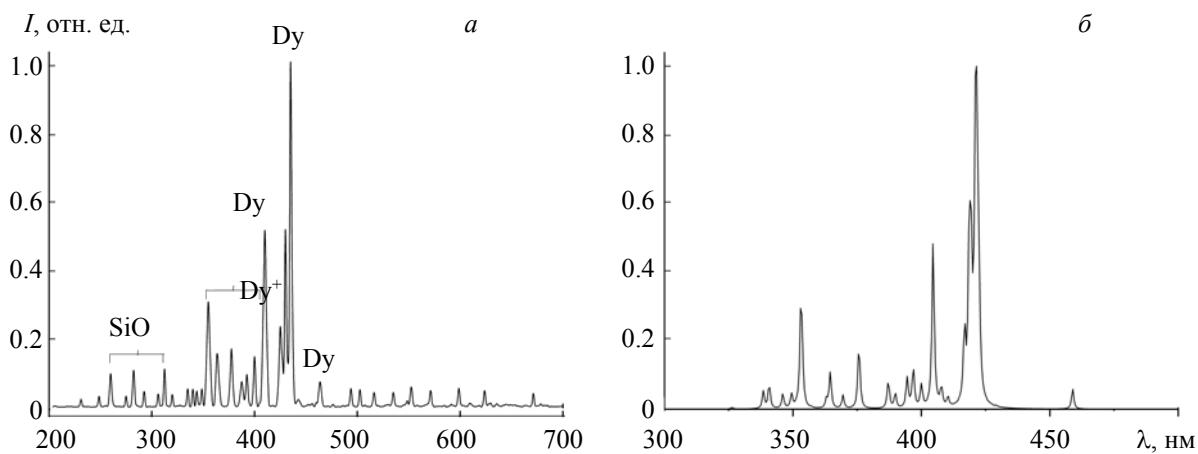


Рис. 2. Спектр ОПСЛ-РД коллоидной суспензии наночастиц SiO_2 , содержащих диспрозий (за вычетом фонового континуума свечения пузырьковой плазмы в додекане) (а), концентрация DyCl_3 в исходном для приготовления КС водном растворе 0.1 моль/л; расчетный спектр Dy и Dy^+ при температуре 7000 К, полученный по методике [25] (б)

имеющий место с практически неизменной интенсивностью и формой и в спектре ОПСЛ-РД, на фоне которого (на рис. 2, *a* континуум не показан) наблюдается линейчатый спектр. По методике [25] получены расчетные температурно-зависимые спектры люминесценции диспрозия. Расчетные спектры диспрозия (для линий Dy и Dy^+) при температуре 7000 К (рис. 2, *б*) наиболее точно совпадают с экспериментальным (рис. 2, *а*). Из сравнения этих спектров оценена электронная температура, достигаемая в возникающей при схлопываниях пузырька неравновесной плазме, где излучают атомы и ионы диспрозия, попадающие в пузырек в додекане с наночастицами SiO_2 : $T_e = 7000 \pm 300$ К.

С увеличением ширины щелей регистрирующей аппаратуры ($\Delta\lambda = 10$ нм) вид спектров ОПСЛ и ОПСЛ-РД изменяется: сильно возрастает интенсивность бесструктурного континуума с максимумом при 400 нм (рис. 3). Атомарные линии Dy и молекулярные линии SiO на фоне данного континуума не регистрируются. Кроме континуума для движущегося пузырька зарегистрированы две полосы иона Dy^{3+} с максимумами при 477 и 570 нм, соответствующие переходам $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ и $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$. Ранее полосы люминесценции Dy^{3+} с такой интенсивностью относительно интенсивности фоновой люминесценции континуума СЛ получены при МПСЛ в водных растворах только при концентрации $DyCl_3$ 1 моль/л [15], что дает возможность определения диспрозия по интенсивности аналитических пиков в его характеристическом спектре МПСЛ в лучшем случае до 0.1 моль/л. В то же время из наших данных следует, что по характеристическим спектрам, полученным по технике ОПСЛ-РД КС, возможно определение диспрозия в исходном водном растворе $DyCl_3$ концентрацией не менее $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

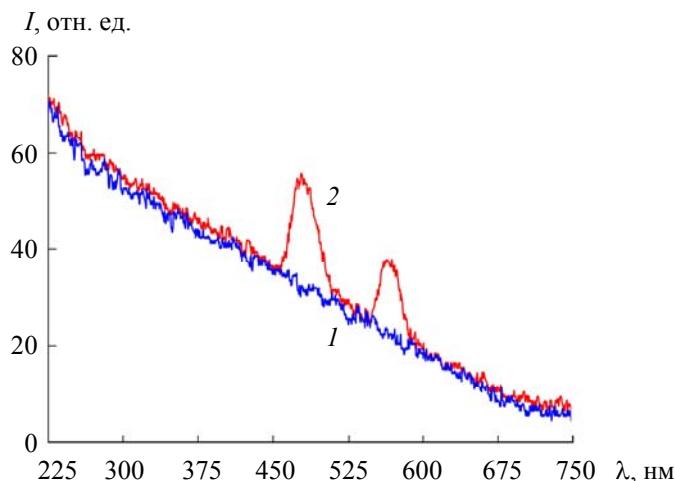


Рис. 3. Спектры ОПСЛ (1) и ОПСЛ-РД (2) коллоидной суспензии наночастиц SiO_2 , содержащих диспрозий; $\Delta\lambda = 10$ нм

Заключение. С применением техники однопузырьковой сонолюминесценции в режиме движения для коллоидных суспензий впервые зарегистрирован характеристический атомарный спектр диспрозия, пригодный для целей сонолюминесцентного спектроскопического анализа. Установлена электронная температура $T_e = 7000 \pm 300$ К, достигаемая в возникающей при схлопываниях пузырька неравновесной плазме, где излучают атомы диспрозия, попадающие в пузырек с наночастицами SiO_2 . Применение методики регистрации однопузырьковой сонолюминесценции в режиме движения для коллоидных суспензий позволило снизить определяемый нижний порог концентрации диспрозия в 20 раз по сравнению с методикой регистрации многопузырьковой сонолюминесценции в растворах.

Работа выполнена в рамках государственного задания FMRS-2022-0077.

- [1] K. J. Taylor, P. D. Jarman. Aust. J. Phys., **23**, N 3 (1970) 319—334
- [2] C. Seghal, R. P. Steer, R. G. Sutherland, R. E. Verrall. J. Chem. Phys., **70** (1979) 2242—2248
- [3] L. Van, L. Guo-Yuan. Spectrosc. Spectr. Anal., **22**, N 6 (2002) 1030—1032
- [4] Е. А. Бакланова, Ф. А. Чмиленко. Изв. вузов. Химия и хим. технология, **48** (2005) 3

- [5] **О. И. Юрченко, О. С. Калиненко, А. Н. Бакланов, Е. А. Белова, Л. В. Бакланова.** Журн. прикл. спектр., **83** (2016) 118—125 [O. I. Yurchenko, O. S. Kalinenko, A. N. Baklanov. E. A. Belova, L. V. Baklanova. J. Appl. Spectr., **83**, N 1 (2016) 105—112]
- [6] **K. S. Suslick, W. B. McNamara III, Y. Didenko.** In: Sonochemistry and Sonoluminescence, Eds. L. A. Crum, T. J. Mason, J. Reisse, K. S. Suslick, Kluwer Publishers, Dordrecht, Netherlands (1999) 191
- [7] **D. F. Gaitan, C. C. Crum, C. C. Churh, R. A. Roy.** J. Acoust. Soc. Am., **78** (1992) 3166—3183
- [8] **T. J. Matula, R. A. Roy, P. D. Mourad, W. B. McNamara III, K. S. Suslick.** Phys. Rev. Lett., **75** (1995) 2602—2605
- [9] **S. I. Nikitenko, R. Pflieger.** Ultrason. Sonochem., **35** (2017) 623—630
- [10] **D. J. Flannigan, K. S. Suslick.** Phys. Rev. Lett., **99** (2007) 134301
- [11] **G. L. Sharipov, A. M. Abdrahmanov, B. M. Gareev, A. A. Tukhbatullin.** Ultrason. Sonochem., **61** (2020) 104842
- [12] **Б. М. Гареев, А. М. Абдрахманов, Г. Л. Шарипов.** Изв. Уфимского науч. центра РАН, № 4 (2021) 16—21
- [13] **В. М. Гареев, А. М. Абдрахманов, Г. Л. Шарипов.** Appl. Spectr., **76**, N 11 (2022) 1375—1380, doi: 10.1177/00037028221114162
- [14] **В. Ф. Золин, Л. Г. Коренева.** Редкоземельный зонд в химии и биологии, Москва, Наука (1980)
- [15] **G. L. Sharipov, R. K. Gainetdinov, A. M. Abdrahmanov.** Russ. Chem. Bull., **52** (2003) 1969
- [16] **Г. Л. Шарипов, Б. М. Гареев, А. М. Абдрахманов.** Письма в ЖЭТФ, **91** (2010) 634—638
- [17] **Г. Л. Шарипов, А. М. Абдрахманов, Б. М. Гареев.** ЖТФ, **83**, № 2 (2013) 107—110
- [18] **R. Pflieger, J. Schneider, B. Siboulet, H. Möhwald, S. I. Nikitenko.** J. Phys. Chem., **117**, N 10 (2013) 2979
- [19] **J. Liang, W. Chen, C. Zhou, W. Cui, Z. Chen.** Phys. Lett. A, **379** (2015) 497—500
- [20] **J. Liang, Y. An, W. Chen.** Ultrason. Sonochem., **58** (2019) 104688
- [21] **G. L. Sharipov, B. M. Gareev, A. M. Abdrahmanov.** J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **421** (2021) 113542
- [22] **А. Н. Зайдель, В. К. Прокофьев, С. М. Райский, В. А. Славный, Е. Я. Шрейдер.** Таблицы спектральных линий, Москва, Наука (1969)
- [23] **Б. М. Гареев, А. М. Абдрахманов, Г. Л. Шарипов.** Письма в ЖТФ, **48**, № 16 (2022) 18—20
- [24] **D. Radziuk, H. Möhwald, K. Suslick.** Phys. Chem. Chem. Phys., **16** (2014) 3534
- [25] **D. J. Flannigan.** J. Chem. Educ., **91**, N 10 (2014) 1736