

## Аномальный изотопный эффект при сонолюминесценции водных растворов хлорида тербия

Г. Л. Шарипов<sup>1)</sup>, Р. Х. Гайнетдинов, А. М. Абдрахманов

Институт нефтехимии и катализа РАН, 450075 Уфа, Россия

Поступила в редакцию 18 апреля 2006 г.

После переработки 3 мая 2006 г.

Обнаружен аномально низкий изотопный эффект при сонолюминесценции на частоте 20 кГц растворов хлорида тербия в смесях  $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ . Интенсивность свечения в линиях характерного испускания иона  $\text{Tb}^{3+}$  при 488 и 545 нм, наблюдаемых на фоне континуума растворителя (230-700 нм), при дейтерировании увеличивается с ростом содержания  $\text{D}_2\text{O}$  до максимального значения  $4.0 \pm 0.4$ , тогда как при фотолюминесценции тех же растворов изотопный эффект достигает величины  $10 \pm 1.0$ . Полученный результат объяснен в рамках модели неэкспоненциального затухания люминесценции ионов  $\text{Tb}^{3+}$  при соновозбуждении. Образуюсь в возбужденном состоянии внутри кавитационных пузырьков, эти ионы вначале дезактивируются излучательно и безызлучательно в газовой фазе, однако вследствие превышения времени жизни возбуждения над средней длительностью существования пузырьков часть возбужденных ионов переходит в объем раствора. На первом этапе, из-за малой плотности газовой фазы и незначительности тушения молекулами растворителя, изотопный эффект мал, на втором – совпадает с эффектом при обычной фотолюминесценции в растворе. Суммарное снижение эффекта при сонолюминесценции зависит от веса “газовой” стадии дезактивации возбужденных ионов  $\text{Tb}^{3+}$ .

PACS: 32.50.+d, 78.60.Mq

Ранее была показана возможность возбуждения ионов лантанидов, в частности  $\text{Tb}^{3+}$ , в ходе многопузырькового сонолиза водных растворов [1, 2]. При этом сонолюминесценция (SL) в растворах с низкой концентрацией ( $10^{-5}$ – $10^{-3}$  моль/л) органического соединений тербия – 2,6-бис[N,N-бис(карбоксиметил)аминометил]-4-метилфенола тербия (III) – является сонохемилюминесценцией (SHL), возникающей в объеме раствора вследствие окислительно-восстановительных реакций радикальных продуктов сонолиза  $\text{H}_2\text{O}$  (H и OH) с органическим лигандом, координированном в комплексе с ионом тербия. Для этой SHL ионы  $\text{Tb}^{3+}$  являются лишь активаторами свечения, возбуждаясь вследствие внутрикомплексного безызлучательного переноса энергии [1]. В концентрированных растворах хлорида тербия (0.1 моль/л и более) основным источником возникновения характерной SL  $\text{Tb}^{3+}$  является его непосредственное возбуждение внутри кавитационных газопаровых пузырьков [2]. Известно, что при достаточно высокой концентрации растворенных веществ они могут попадать внутрь пульсирующих в акустическом поле пузырьков и подвергаться там специфическому воздействию, в частности, возбуждению при атомно-молекулярно-ионных столкновениях,

вследствие перехода части кинетической энергии “горячих” или заряженных частиц в электронную [3].

Указанные работы открыли возможность лантанидного зондирования механизмов SL, аналогично тому, как это уже делалось при изучении различных процессов эволюции энергии в жидких растворах [4].

С целью дальнейшего изучения закономерностей SL водных растворов лантанидов в данной работе изучено влияние дейтерирования растворителя на SL ионов  $\text{Tb}^{3+}$  в концентрированных растворах хлорида тербия.

Дейтерирование является одним из распространенных методов влияния на свечение люминофоров в растворах. К примеру, замена легкой воды на тяжелую ведет к значительному изменению, как правило увеличению, квантового выхода  $q$  и средней длительности  $\tau$  фотолюминесценции (PhL) ионов трехвалентных лантанидов в водных растворах. В случае тербия изотопный эффект в полностью дейтерированном растворе достигает величины 10 [5].

При фотолюминесценции изотопный эффект обусловлен заменой молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на молекулы  $\text{D}_2\text{O}$  в первой координационной сфере ионов  $\text{Tb}^{3+}$ , поскольку в водных растворах неорганических солей этот ион образует аквакомплексы, содержащие молекулы воды, координированные с центральным ионом [6]. Такая замена ведет к уменьшению вероятности

<sup>1)</sup>e-mail: ink@anrb.ru

безызлучательной дезактивации возбужденных ионов вследствие размена “большого” кванта энергии электронного возбуждения  $Tb^{3+}$  на “мелкие” кванты колебаний связей O-H, так как из-за изменения частоты и, соответственно, величины кванта колебаний связей O-D данный размен становится менее эффективным [7]. Априори можно предположить, что при сонолюминесценции изотопное замещение не должно сильно сказываться на интенсивности свечения, поскольку возбуждение происходит в пузырьках, где процессы дезактивации молекулами растворителя (его пара) менее интенсивны вследствие меньшей плотности газовой фазы по сравнению с жидкостью и поэтому меньше зависят от вида молекул.

Экспериментальное оборудование, использованное для изучения изотопного эффекта при SL тербия, аналогично подробно описанному в работе [2]. Регистрация спектров SL и PhL со спектральным разрешением  $\Delta\lambda=20$  нм проводилась на спектросонолюминиметре, сконструированном на базе спектрофлуориметра “AMINCO-BOWMAN J4-8202”, без поправок на спектральные чувствительности монохроматора с дифракционной решеткой 600 штрихов/мм и детектора (фотоумножитель НАМАМАТСУ 1P28). Среднюю длительность люминесценции ионов тербия измеряли на установке, в которой для возбуждения PhL использовался импульсный азотный лазер ЛГИ-21 ( $\lambda = 337.1$  нм).

Для возбуждения акустических колебаний в стальном термостатируемом реакторе с рабочим объемом 25 мл, снабженном боковым кварцевым окошком для регистрации SL, использовался ультразвуковой генератор фирмы ACE GLASS с титановым волноводом длиной 130 мм, диаметром 6 мм, рабочей частотой 20 кГц. Эксперименты проводились при мощности ультразвукового излучения около 26 Вт. Температура всех растворов при регистрации спектров SL поддерживалась на уровне  $4\pm 2$  °С. Время записи одного спектра составляло около 1 мин. В работе использовались бидистиллированная  $H_2O$ ,  $D_2O$  с обогащением 99.8% и хлорид тербия марки “хч”.

На рис. 1 приведены спектры SL насыщенных воздухом растворов  $TbCl_3$  с концентрацией 0.1 моль/л в  $H_2O$  и  $D_2O$ . Характерные линии ионов трехвалентного тербия с максимумами при 488 и 545 нм, обусловленные переходами с уровня  $^5D_4$  на подуровни основного термина  $^7F_j$  ( $j=5,6$ ), наблюдаются на фоне континуума испускания растворителя [2]. Неизменность континуума в  $H_2O$  и  $D_2O$  говорит об однотипности условий возбуждения SL в этих растворителях и о том, что изменение интенсивности в линиях лантанида вызвано, как и при PhL, только изменением

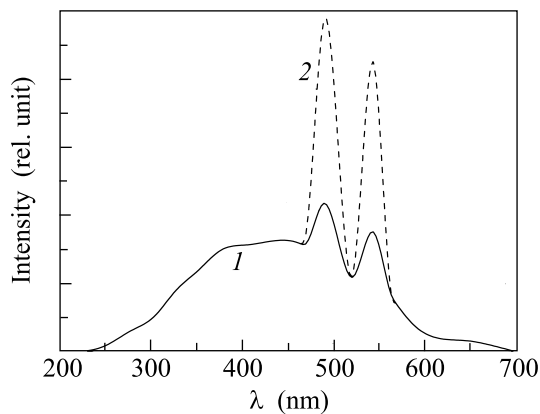


Рис. 1. Спектры SL растворов хлорида тербия в  $H_2O$  (1) и  $D_2O$  (2),  $C = 0.1$  моль/л

условий безызлучательной дезактивации возбужденных ионов  $Tb^{3+}$ . Заметим также, что при использованной концентрации хлорида тербия является пренебрежимой его тривиальная сонофотолюминесценция (SPhL), возникающая вследствие поглощения в объеме раствора части континуума испускания растворителя в ультрафиолетовой области спектра и последующего переизлучения, даже для растворов в тяжелой воде, где квантовый выход фотолюминесценции акваионов  $Tb^{3+}$  близок к единице. Подобной SPhL объясняется, например, SL ионов  $Ce^{3+}$  [2] и некоторых органических люминофоров [8].

На рис. 2 приведены зависимости величины изотопного эффекта для раствора  $TbCl_3$  0.1 моль/л при SL и PhL от состава смеси  $H_2O$ - $D_2O$ . Изотопный эф-

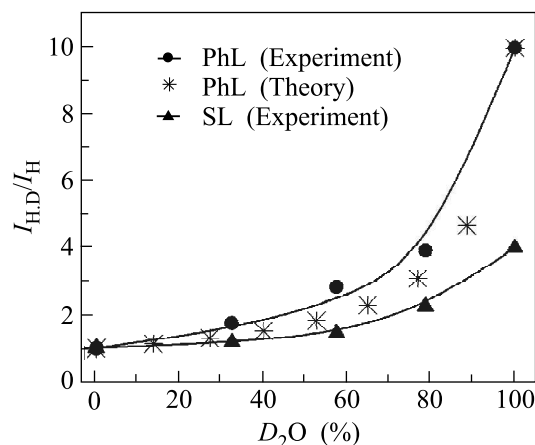


Рис. 2. Зависимость отношения  $I_{H,D}/I_H$  для SL и PhL  $Tb^{3+}$  от объемного содержания  $D_2O$  в смеси  $H_2O$ - $D_2O$

фект оценен в виде отношений интенсивности SL или PhL  $I_{H,D}$  при 488 нм в смеси определенного состава к интенсивности в водном растворе  $I_H$ . Данные, по-

лученные нами для PhL, находятся в хорошем согласии с опубликованными значениями изотопного эффекта [5, 7] и достаточно хорошо аппроксимируются простой формулой:

$$\left(\frac{I_{H,D}}{I_H}\right)_{PhL} = \frac{\tau_I^{H,D}}{\tau_I^H} = \frac{k_e + 8 \times k_{H_2O}}{k_e + m \times k_{H_2O} + n \times k_{D_2O}}, \quad (1)$$

где  $\tau_I^H, \tau_I^{H,D}$  – длительности свечения в жидком растворителе, соответственно в воде или смеси  $H_2O-D_2O$ ,  $k_e$  – константа скорости реакции излучательного перехода с возбужденного состояния в основное ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ ),  $m, n$  – количество молекул соответственно воды или тяжелой воды, находящихся в непосредственном контакте (в первой координационной сфере) с ионом  $Tb^{3+}$ ,  $k_{H_2O}, k_{D_2O}$  – константы скорости реакций безызлучательного тушения одной молекулой  $H_2O$  или  $D_2O$ , присутствующей в первой координационной сфере (“элементарные” константы тушения). Равенство между отношением интенсивностей и отношением длительностей свечения в этом выражении обусловлено экспоненциальным характером высвечивания: интенсивность при импульсном возбуждении пропорциональна светосумме за вспышку свечения  $I \sim I_0 \cdot \tau$ , где  $I_0$  – начальная интенсивность свечения. Само выражение вытекает из известного соотношения  $\tau = (k_e + k_{nr})^{-1}$ , в котором константа скорости безызлучательной дезактивации возбужденного состояния  $k_{nr}$  выражена через “элементарные” константы тушения в связи с тем, что для акваионов  $Ln^{3+}$   $k_{nr}$  линейно зависит от молекулярной доли  $H_2O$  и  $D_2O$  в смеси  $H_2O-D_2O$  [5, 7]. Этот факт указывает на независимость друг от друга тушащего действия каждого (O-H) или (O-D) осциллятора, находящегося возле иона  $Ln^{3+}$ , и так как ближайшее окружение иона тербия в водном растворе состоит из 8 молекул растворителя (координационное число 8 [6]), можно, исходя из состава смеси, легко определить числа  $m$  и  $n$ , изменяющиеся от 0 до 8, так что  $m + n = 8$ .

Теоретические значения изотопного эффекта при PhL, рассчитанные по формуле (1) и также приведенные на рис.2, были получены с использованием следующих значений:  $k_e = 200 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_{H_2O} = 287.5 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_{D_2O} = 6.25 \text{ с}^{-1}$ , вычисленных на основе анализа литературных данных о  $\tau$  тербия и квантовом выходе его PhL в смесях  $H_2O-D_2O$  и собственных измерений  $\tau$ . Эти значения соответствуют  $\tau$  тербия в воде – 400 мкс, в тяжелой воде – 4 мс, а  $q$  в воде – 0.08, тяжелой воде – 0.8, излучательному времени  $\tau_e = 5 \text{ мс}$ .

Из рис.2 видно также, что для SL изотопный эффект является аномально низким по сравнению со

значением его для PhL, достигая в полностью действующем растворе величины только  $4.0 \pm 0.4$ .

Полученные результаты в рамках предложенного в работе [2] механизма внутрипузырькового возбуждения ионов  $Tb^{3+}$  можно объяснить следующим образом.

Времена затухания люминесценции тербия в смесях  $H_2O-D_2O$  на порядок и более превышают период колебаний пузырьков (50 мкс на частоте 20 кГц). Согласно экспериментальным наблюдениям, при многопузырьковой SL пузырьки нестабильны, после ряда колебаний (по данным [9] их число может составлять всего лишь 5–7, в среднем при 20 кГц на них требуется 300 мкс) они окончательно схлопываются или расщепляются. Вследствие этого неизбежно попадание возбужденных ионов в жидкую фазу растворителя. Следовательно, кинетика затухания соновозбуждаемой люминесценции тербия не будет экспоненциальной, в отличие от обычно экспоненциальной кинетики PhL акваионов. Точнее, в рамках данной простой модели ее можно представить в виде суперпозиции двух экспоненциальных функций (рис.3).

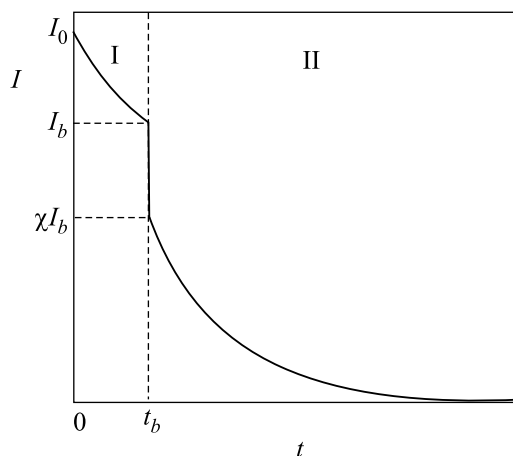


Рис.3. Неэкспоненциальная кинетика затухания вспышки SL  $Tb^{3+}$  в смеси  $H_2O-D_2O$ . I – высвечивание в газовой фазе, II – высвечивание в растворе

Вспышка SL на первом этапе от 0 до  $t_b$  (время жизни пузырька) затухает от начального значения  $I_0$  до  $I_b$  с характерной для газовой фазы длительностью свечения  $\tau_g$ . На поверхности пузырька возможно скачкообразное тушение части возбужденных ионов с уменьшением интенсивности до значения  $\chi I_b$  ( $\chi$  – коэффициент “выживания” возбужденных ионов). Далее идет этап высвечивания с характерной для жидкой фазы длительностью свечения  $\tau_l$ .

Очевидно, что в рамках этой модели изотопный эффект будет определяться сложением эффектов для

“газовой” и “жидкофазной” стадий свечения. Причем, если для “жидкофазной” стадии изотопный эффект равен таковому при PhL, для “газовой” стадии, как уже ранее упоминалось, он будет гораздо ниже вследствие меньшей плотности среды и, соответственно, концентрации тушащих молекул растворителя. В частности, при понижении плотности от характерного для жидкого раствора значения примерно  $1 \text{ г/см}^3$  до  $10^{-3} \text{ г/см}^3$ , которое можно связать с уменьшением числа ближайших к иону тербия молекул тушителя  $m + n$  от 8 до 0.008, время  $\tau_g$  для кавитационных пузырьков в воде или тяжелой воде, рассчитанное аналогично  $\tau_l$  в формуле (1), будет практически одинаковым:  $\tau_g^{\text{H}} \approx \tau_g^{\text{D}} \approx k_e^{-1}$  с достаточной степенью точности, то есть изотопный эффект в газовой фазе должен отсутствовать.

Хотя в кавитационных пузырьках плотность меняется по ходу колебаний, очевидно, что изотопный эффект на “газовой” стадии дезактивации будет незначительным. Суммарный изотопный эффект при SL будет понижаться по сравнению с эффектом при PhL в зависимости от веса “газовой” стадии, определяемого параметрами  $t_b$  и  $\chi$ .

Как показали оценки с использованием уже упоминавшихся приближений  $t_b = 300 \text{ мкс}$  и  $\tau_g = k_e^{-1}$ , значение изотопного эффекта, равное 4 для раствора в тяжелой воде, может быть достигнуто при  $\chi = 0.4$ . Все эти величины не противоречат модели. Таким образом, в рамках предложенной модели неэкспоненциального затухания вспышки SL с переходом части возбужденных ионов в жидкую фазу растворителя полученные результаты подтверждают вывод работы [2] о внутрипузырьковом возбуждении ионов

Tb<sup>3+</sup> при сонолизе водных растворов. Данный механизм обуславливает значительное уменьшение влияния дейтерирования растворителя на интенсивность SL по сравнению с влиянием его на интенсивность PhL. Можно ожидать, что при уменьшении (по сравнению с частотой 20 кГц) частоты воздействующих на раствор ультразвуковых колебаний изотопный эффект будет расти, а при увеличении частоты – наоборот, уменьшаться вследствие синхронного с частотой ультразвука уменьшения или увеличения средней длительности существования кавитационных пузырьков.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант # 05-03-97904.

1. S. Kulmala, T. Ala-Kleme, M. Latva et al., J. Chem. Soc., Faraday Trans. **92**, 2529 (1996).
2. Г. Л. Шарипов, Р. Х. Гайнетдинов, А. М. Абдрахманов, Изв. АН, сер. хим. 1866 (2003).
3. М. А. Маргулис, Успехи физических наук **170**, 263 (2000).
4. В. Ф. Золин, Л. Г. Коренева, *Редкоземельный зонд в химии и биологии*, М.: Наука, 1980.
5. J. L. Kropp and M. W. Windsor, J. Chem. Phys. **42**, 1599 (1965).
6. L. O. Morgan, J. Chem. Phys. **38**, 2788 (1963).
7. В. Л. Ермолаев, Е. Б. Свешникова, Успехи химии **63**, 962 (1994).
8. M. Ashokkumar and F. Grieser, Ultrason. Sonochem. **6**, 1 (1999).
9. М. А. Маргулис, *Звукохимические реакции и сонолюминесценция*, М.: Химия, 1986.