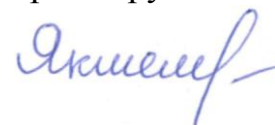


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение  
Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук  
(УФИЦ РАН)

Институт нефтехимии и катализа - обособленное структурное подразделение  
Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского  
федерального исследовательского центра Российской академии наук  
(ИНК УФИЦ РАН)

На правах рукописи



**Якшембетова Луиза Рузилевна**

**СОНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ И ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ ТЬ<sup>3+</sup>  
И КОМПЛЕКСОВ Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> И Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>3+</sup> В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

1.4.4 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Шарипов Глюс Лябибович

Уфа – 2021

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. Люминесценция соединений металлов в растворах при ультразвуковом воздействии	9
1.1 Введение	9
1.2 Сонолюминесценция атомов щелочных металлов в воде и минеральных кислотах	11
1.3 Сонолюминесценция атомов переходных металлов в органических растворах	21
1.4 Сонолюминесценция ионов лантанидов(III) и $UO_2^{2+}$ в водных растворах	23
1.5 Многопузырьковая сонохемилюминесценция хелатного комплекса иона тербия(III) в водном растворе	29
1.6 Заключение к литературному обзору	31
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	33
2.1 Используемые реагенты, растворы	33
2.2 Оборудование для регистрации фотолюминесценции и сонолюминесценции	34
2.3 Другие виды оборудования и методики проведения экспериментов	35
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	39
3.1 Механизмы тушения многопузырьковой сонолюминесценции иона Tb(III)	39
3.1.1 Тушение сонолюминесценции иона Tb(III) в водном растворе ионами $NO_3^-$ и $NO_2^-$	39
3.1.2 Тушение сонолюминесценции иона Tb(III) диметилсульфоксидом и диоксидом серы	51
3.1.3 Температурное тушение сонолюминесценции иона Tb(III) в водном растворе	58
3.2 Механизмы активации и тушения много- и однопузырьковой сонохемилюминесценции ионов $Ru(bpy)_3^{2+}$ и $Ru(bpy)_3^{3+}$ в водных	

растворах	63
3.2.1 Роль механизма переизлучения в люминесценции $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ при много- и однопузырьковом режимах сонолиза	64
3.2.2 Реакции генерации многопузырьковой сонохемилюминесценции $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ в нейтральных растворах	72
3.2.3 Активация многопузырьковой сонохемилюминесценции $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ гидратированным электроном в щелочных растворах	84
3.2.4 Некоторые особенности однопузырьковой сонохемилюминесценции $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$	96
3.2.5 Одно- и многопузырьковая сонохемилюминесценция $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ , и доказательство прямой генерации гидратированного электрона при однопузырьковом сонолизе	105
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>	113
<b>ВЫВОДЫ</b>	114
<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ</b>	115
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b>	117
<b>Приложение А (справочное)</b>	132

## ВВЕДЕНИЕ

*Актуальность темы.* Исследование механизмов свечения в жидкостях под действием ультразвука является одним из направлений химии высоких энергий – важного раздела физической химии. Оно необходимо для развития теории физико-химических процессов в гетерогенных системах, распространенных в природе и технике, в практическом плане для разработки на этой основе методов определения различных элементов, визуализации акустических полей, применяемых в медицинской диагностике, специальных источников света. К настоящему времени выявлены два основных источника ультразвукового свечения в жидкостях. Первый – излучение света газонаполненными кавитационными пузырьками, известное как сонолюминесценция (СЛ, 1934). Механизм СЛ заключается в следующем. Электронновозбужденные частицы – эмиттеры СЛ, образуются при соударениях частиц в неравновесной плазме, возникающей при сжатии газа в пузырьках во время их акустических колебаний. Подтверждением этого явилась в середине 20-го века регистрация в спектре СЛ линий атомов щелочных металлов в водных растворах щелочногалоидных солей и атомов переходных металлов в органических растворах карбониллов Fe, Mo, Cr, W. Газофазные линии указали на попадание и разложение этих соединений в пузырьках и тепловое ударное возбуждение возникающих атомов металлов. Позднее была обнаружена СЛ ионов f-элементов: лантанидов ( $\text{Ln}^{3+}$ , 2003) и уранила ( $\text{UO}_2^{2+}$ , 2012), возникающая по тому же механизму. Но кроме процессов генерации возбужденных частиц, на выход СЛ сильно влияют процессы их безызлучательной дезактивации (тушения), весьма специфические при сонолизе. Они пока совсем не изучены. Второй источник света – сонохемилюминесценция (СХЛ, 1939). Полагают, что она обусловлена химическими реакциями продуктов, образуемых при распаде пузырьковой плазмы и переходящих из пузырьков в объем жидкости. Например, в воде это Н и ОН, предположительно, инициирующие известную 80 лет СХЛ люминола, механизм которой, однако, не вполне выяснен. Но для соединения металла также найден пример СХЛ

(хелатный комплекс  $Tb^{3+}$  в воде, 1996). Очевидно, что, изучение ультразвукового свечения именно растворов соединений металлов с интенсивной люминесценцией перспективно для обеспечения дальнейшего прогресса в понимании и применении СЛ и СХЛ, так как существует еще множество белых пятен в области понимания механизмов свечения при сонолизе. Это относится к выявлению механизмов специфических сонохимических процессов, приводящих как к активации, так и тушению СЛ и СХЛ соединений металлов, весьма важных для развития применений этих явлений. Поэтому постановка и решение данных задач химии высоких энергий, представляющих собой предмет настоящей работы, актуально.

**Цель работы:** выяснить основные механизмы активации и тушения сонолюминесценции и сонохемилюминесценции соединений металлов на основе изучения люминесценции при сонолизе растворов модельных соединений ионов тербия и рутения, для которых характерна принадлежность к указанным видам ультразвукового свечения и его высокая яркость. В соответствии с поставленной целью и с учетом результатов предыдущих исследований по выбору модельных соединений, были поставлены и решены следующие

**Задачи исследования:**

1. Изучить и выяснить механизмы влияния на сонолюминесценцию иона  $Tb^{3+}$  в водном растворе  $TbCl_3$ :

- температуры раствора;
- ионов  $NO_3^-$  и  $NO_2^-$ , известных тушителей люминесценции  $Tb^{3+}$ ;
- диметилсульфоксида, известного активатора люминесценции f-f ионов трехвалентных лантанидов.

2. Провести поиск сонохемилюминесценции и установить основные механизмы активации и тушения этой СХЛ в водных нейтральных и щелочных растворах бипиридилных комплексов рутения(II) и (III), как соединений, известных своей высокой реакционной способностью в реакциях с радикальными продуктами сонолиза воды ( $H$ ,  $OH$ , возможно  $e_{aq}$ ) и способностью к яркой хемилюминесценции в окислительно-восстановительных реакциях.

**Научная новизна:**

- обнаружена новая яркая сонохемилюминесцентная система – водные растворы бипиридилных комплексов рутения(II) и (III), выявлены механизмы генерации эмиттера излучения в этой системе – электронновозбужденного иона  $*Ru(bpy)_3^{2+}$ , в нейтральных, щелочных и кислых растворах;

- впервые доказано существование генерации при однопузырьковом сонолизе воды, вследствие гетеролитического разложения в пузырьке молекул  $H_2O$ , ранее неизвестного первичного сонохимического продукта – гидратированного электрона, играющего важную роль в активации сонохемилюминесценции рутения(II) и рутения(III);

- на примере исследования аномального тушения сонолюминесценции иона Tb(III) диметилсульфоксидом – известным активатором люминесценции f-f ионов лантанидов, выявлено наличие в процессе сонолиза механизма *in situ* генерации тушителя люминесценции – диоксида серы и показана важная роль подобных сонохимических процессов;

- установлены механизмы тушения сонолюминесценции иона Tb(III) в водном растворе ионами  $NO_3^-$  и  $NO_2^-$ , доказано наличие двухфазного (в пограничной области пузырькового газа и жидком растворе) стадийного процесса тушения, связанного с длительным временем жизни электронновозбужденных состояний эмиттера люминесценции –  $*Tb^{3+}$ , и возможностью его перехода из пограничной области пузырьков, где генерируются эмиттеры по механизму ударных столкновений, в жидкий раствор.

**Теоретическая и практическая значимость.** Выявленные механизмы активации и тушения соно- и сонохемилюминесценции ионов металлов представляют собой вклад в развитие теории динамики электронновозбужденных состояний в гетерогенной системе – пузырьковой жидкости.

Полученные результаты по наличию специфических стадийных процессов тушения и возможности сонохимических превращений типа активатор-тушитель электронновозбужденных состояний в такой системе следует учитывать при

разработке сонолюминесцентных методов анализа, методов визуализации акустических полей и специальных источников света.

Яркая сонохемилюминесценция рутения(II) и (III) и выявленные эффекты ее активации и тушения различными веществами рекомендуются для разработки новых сонохемилюминесцентных диагностикумов.

***Положения, выносимые на защиту:***

- схемы сонохемилюминесцентных реакций радикальных продуктов сонолиза воды с ионом  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  в нейтральном и щелочном растворах;
- генерация гидратированного электрона при однопузырьковом сонолизе нейтральных водных растворов;
- сонохимический процесс *in situ* превращения диметилсульфоксида – активатора в тушитель люминесценции иона  $\text{Tb}^{3+}$  – диоксид серы.

***Апробация работы.*** Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на VI Всероссийской научно – практической конференции «Обратные задачи химии» (Бирск, 2011), 20 Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016), XXIV Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Йошкар-Ола, 2017); III Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2017); IV Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2018), III Всероссийской молодежной конференции «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений» (Уфа, 2018).

***Личный вклад автора*** заключается в изучении и обобщении литературы, участии в выборе темы работы, постановке задач, планировании и непосредственном проведении экспериментальных работ, обсуждении и оформлении результатов исследований, подготовки статей и апробации работы.

***Достоверность результатов*** диссертационного исследования подтверждается современными методами люминесцентных исследований, которые соответствуют поставленным в работе задачам. Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, подкреплены убедительными

фактическими данными, наглядно представленными в приведенных таблицах и рисунках.

**Публикации.** По материалам работы опубликовано 9 научных трудов, из них 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК и включенных в базы данных Web of Science и Scopus, 6 тезисов докладов в сборниках материалов конференций.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация изложена на 140 страницах, включает 36 рисунков, 5 таблиц, 2 схемы и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка литературы и приложения А.



## Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### Люминесценция соединений металлов в растворах при ультразвуковом воздействии

#### 1.1 Введение

Свечение при ультразвуковом воздействии на жидкостные системы изучают более 80 лет [1, 2]. Уже в начале исследований Харвей [3] выделил два основных направления выяснения механизмов этого явления: изучение собственного свечения возникающих в чистых жидкостях и растворах при действии ультразвука кавитационных пузырьков (сонолюминесценция, СЛ), а также свечения, генерируемого в химических реакциях продуктов сонолиза, поступающих из пузырьков в объем растворов (сонохемилюминесценция, СХЛ). В дальнейшем будем использовать именно эти смыслы данного разделения, хотя оно до некоторой степени условно, так как СХЛ продуктов сонолиза может иметь место и в самих пузырьках. В последнее время к этим направлениям добавились также исследования индуцируемой ультразвуковой кавитацией механолюминесценции [4], или, иначе, сонотриболюминесценции (СТЛ) [5] в суспензиях нерастворимых веществ. Часто под словом сонолюминесценция подразумевают вообще совокупность всех явлений свечения, индуцируемых ультразвуком в жидкостях.

На сегодня механизмы СЛ установлены в общих чертах достаточно хорошо. Пульсирующие и заполненные парогазовой смесью кавитационные пузырьки возникают при акустических колебаниях в жидкости в результате роста до определенного предела (вследствие явления выпрямленной диффузии) уже имеющихся, или появившихся при разрывах сплошности жидкости, микроскопических зародышей этих пузырьков [6]. Данное описание ближе всего к случаю так называемой многопузырьковой сонолюминесценции (МПСЛ). Кроме того, для моделирования процесса СЛ единственный пузырек, левитирующий в стоячей ультразвуковой волне, запускают в жидкость преднамеренно. При этом может возникать однопузырьковая сонолюминесценция

(ОПСЛ) [1,2]. Некоторое время после ее открытия (1992) полагали, что механизмы МПСЛ и ОПСЛ различаются. Однако дальнейшие исследования показали их единую природу.

Как известно, люминесценция представляет собой излучательную дезактивацию электронновозбужденных частиц: атомов, ионов, молекул, радикалов. Таким образом, сонолюминесценция (как МПСЛ, так и ОПСЛ) обусловлена возникновением в пузырьках именно этих эмиттеров. Они представляют собой продукты сонолиза молекул жидкости, испаряемой в пузырьки при их образовании и в процессе акустических колебаний, а также присутствующих в жидкости и попадающих в пузырьки растворенных газов и других веществ. Данная смесь при акустических колебаниях пузырьков сильно разогревается в фазе сжатия и образует низкотемпературную неравновесную плазму [7], частицы которой возбуждаются при неупругих соударениях между собой и излучают избыточную энергию возбуждения в виде фотонов (ударный механизм возбуждения). Продукты сонолиза могут попасть из пузырьков в объем раствора и индуцировать там далее уже вторичный (по отношению к первичному испусканию света пузырьками) процесс свечения – сонохемилюминесценцию.

Большую роль в установлении механизмов индуцируемого ультразвуком свечения жидкостей сыграли и играют исследования сонолюминесценции растворов соединений металлов, способных к интенсивной люминесценции. Эти исследования перспективны для обеспечения прогресса в понимании и дальнейшем применении СЛ и СХЛ, так как, несмотря на описанные успехи в понимании их основных закономерностей, в этой области существует еще множество белых пятен. Особенно это относится к выявлению механизмов специфических сонохимических процессов, приводящих не только к активации, но и тушению СЛ и СХЛ соединений металлов, весьма важных для развития применений этих явлений. Далее будет приведен обзор описанных в литературе исследований, проведенных в данной области до начала, и частично во время наших работ, составляющих тему диссертации.

## 1.2 Сонолюминесценция атомов щелочных металлов в воде и минеральных кислотах

Первые сообщения о свечении, сопровождающем сонолиз водных растворов солей щелочных металлов, появились в 30-х годах 20-го века [3,8]. Необходимо отметить, что все сведения о сонолюминесценции, которые имеются в работах, опубликованных до 1992 г., в том числе в большинстве обзораемых далее работ, получены при исследовании в режиме многопузырькового сонолиза. При их описании используется общий термин сонолюминесценция. Там, где речь идет о работах по однопузырьковой сонолюминесценции, это будет обозначено отдельно. Хотя вначале мнения о влиянии добавок солей металлов на сонолюминесценцию воды были противоречивы [3,9], в дальнейшем определили, что интегральная площадь интенсивности свечения увеличивается с ростом концентрации раствора солей [10,11]. При барботировании растворов инертными газами, а именно Ar, Kr, Xe, были также получены свойственные для газофазного свечения линии атомов щелочных металлов [11-13]. Такие линии регистрируются, например, при разрядах в газах при низком давлении. Однако при СЛ наблюдалось спектральное смещение и уширение линий по сравнению с характеристиками газоразрядных линий. В работах [14-21] было затем детально изучено влияние на интенсивность СЛ, ширину и сдвиг линий металлов различных факторов (температуры и концентрации раствора, вида насыщающего газа, гидростатического давления, давления насыщающих паров, других добавок).

Атомарные линии зарегистрированы для растворов в воде и первичных спиртах у солей щелочных, некоторых щелочноземельных и других металлов. По мнению авторов работы [22] характеристическая сонолюминесценция может быть зарегистрирована для элементов, которые имеют в металлическом состоянии температуры кипения  $\leq 2700$  °С и энергию ионизации  $\leq 7,65$  эВ. Установлено, что на интенсивность СЛ сильно действуют инертные газы; свечение металла усиливается, как и СЛ растворителя, с увеличением атомного веса газа. Однако имеются и данные несколько противоречащие этому общему тренду. Например,

по результатам работы [15] интенсивность линии калия в 1-октаноле уменьшается с увеличением содержания гелия в смеси насыщающих газов Ar/He. В то же время, по данным [23] интенсивность линии натрия в воде при насыщении гелием выше, чем при насыщении аргоном. В спектрах низкого разрешения по появлению характерного небольшого максимума в коротковолновой области вблизи основной линии металла (синего сателлита) выявлено образование эксиплексов – комплексов между возбужденным атомом щелочного металла и инертным газом [14,24]. В спектрах высокого разрешения наблюдается хорошо известное расщепление линии металла на компоненты дублета. Хотя свечение щелочных металлов может быть зарегистрировано для растворов, насыщенных воздухом [23,25], в растворах без инертного газа оно очень слабое и, как правило, не наблюдается. Поэтому подавляющее большинство работ по исследованию сонолюминесценции щелочных металлов выполнено для растворов, насыщенных инертным газом, в основном аргоном. По мнению авторов [11,14], тушащее влияние воздуха на СЛ металла обусловлено взаимодействием его с азотом, проверки этой гипотезы, однако, не было. Хотя молекулярный азот составляет основной компонент воздуха, большое содержание в нем молекул кислорода, известного тушителя многих люминесцентных эмиттеров [26], не исключает и тушащего влияния за счет именно кислорода.

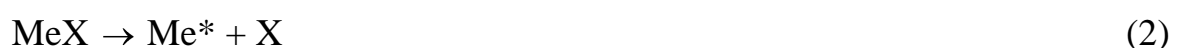
В упомянутых выше работах отсутствуют данные о тушащем, или активирующем действии анионов солей других добавок, кроме сильного тушения легким спиртом (этанолом) [18,21] на атомарную сонолюминесценцию металлов. В то же время, найдено, что спирты с числом атомов углерода более 4 показывают не тушащее, а противоположное действие. Например, интенсивность линий щелочных металлов в 1-октаноле намного выше, чем в воде [15]. В данной работе установлено, что активация СЛ многоатомными спиртами связана с низким давлением паров растворителя – тяжелого спирта, поскольку из общих соображений тепловой теории СЛ следует подтвержденная экспериментально для серии первичных спиртов экспоненциальная зависимость интенсивности СЛ ( $I_{СЛ}$ ) от давления паров растворителя  $P_p$ :

$$I_{\text{СЛ}} = A \cdot e^{-Bp}, \quad (1)$$

где: А, В – эмпирические константы.

Изложенные данные не позволяли сомневаться, что СЛ металлов, обусловлена процессами, происходящими в горячем газовом ядре кавитационного пузырька. Однако, наблюдаемый сдвиг линий металлов, и уширение этих линий практически не зависит от давления паров растворителя, определяющих условия (давление и температуру), достигаемые в этом ядре. Поэтому предположили, что люминесценция металла испускается не непосредственно из горячего ядра, а из некой прилегающей к нему области [15].

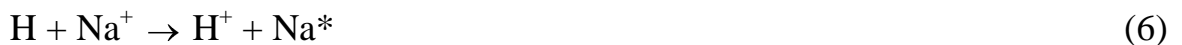
Впоследствии механизм попадания в кавитационный пузырек (корректнее, взаимодействия с пузырьком) иона металла, входящего в состав молекулы соли, восстановления его до атомарного состояния и электронного возбуждения стал наиболее интригующей проблемой солюминесценции водных растворов. Поскольку неорганические соли металлов представляют собой нелетучие соединения и не могут легко испаряться внутрь пузырька, подобно растворенным в жидкости газам, были выдвинуты две основные гипотезы. Эти гипотезы более известны как модели солюминесценции нелетучих соединений. Согласно первой из них, а именно, модели горячей оболочки, испарение акваионов или молекул соли металла с последующим образованием возбужденных атомов металла происходит из тонкого слоя жидкости, прилегающего к горячему газовому ядру пузырька и прогреваемого при соударениях с частицами горячего газа в пузырьке [27,28]. По расчетам авторов, толщина этого слоя может составлять 100 нм, а температура в нем на конечной стадии процесса схлопывании длительностью менее  $10^{-7}$  сек. – достигать значения лишь в 5-10 раз меньше, чем максимальная температура газового ядра [27]. Кроме того, основное допущение этой модели заключается в возможности диссоциации соли MeX на атомы галогенида (X) и металла (Me) с возбуждением и испарением последнего. Данные процессы происходят одновременно при ударах горячих частиц об стенку пузырька [28]:



Другая отличительная черта модели – сферическая симметричность пузырька и окружающего тонкого слоя жидкости.

Вторая модель – модель инъекции капель, предполагает более радикальный способ испарения добавки металла. Основой данной модели является деформированный пузырек. В таком пузырьке возникают поверхностные волны, искажающие его сферическую форму. Благодаря их действию в пузырьке возникают микроструи, впрыскивающие микро- или даже нанок капли жидкости в горячий объем газа [29,30].

Обе модели объединяют присущее им взаимодействие нелетучей соли с горячим газом в пузырьке на границе раздела газ-жидкость. Такое взаимодействие возникает при соударениях с конкретными высокоэнергетическими (горячими) частицами, возникающими в пузырьках, основными из которых в водных растворах являются: молекулы воды, атомы инертного газа, атомы H, радикалы OH, возможно, электроны и ионы, образуемые из этих частиц. Данные частицы могут быть также электронновозбужденными. Наряду с реакцией (2) в упомянутых работах предлагались и другие реакции, объясняющие появление возбужденных атомов металла, например, натрия:



В частности, реакцию безызлучательного переноса энергии (5) можно было предположить из факта тушения линии радикала OH в присутствии Na [14], а усиление излучения в присутствии инертного газа и наблюдение излучения эпсиплекса [14, 24] свидетельствует в пользу реакции (9). К настоящему времени,

однако, более детальное, в том числе количественное изучение этих реакций, еще не проводилось.

Большое значение для выбора между двумя моделями сонолюминесценции нелетучих соединений имели работы по выявлению и изучению однопузырьковой СЛ (ОПСЛ) в водных растворах щелочногалоидных солей. Некоторое время считалось, что атомарная люминесценция металлов в режиме однопузырькового сонолиза не существует и эту люминесценцию можно наблюдать только в режиме МПСЛ [30]. Данная точка зрения была опровергнута в 2007 г., когда обнаружили однопузырьковую СЛ щелочных металлов в концентрированной серной кислоте [31]. В этой работе показали, что линии металлов появляются в случае движущегося одиночного пузырька, который должен подвергаться деформациям. Для этого случая ОПСЛ было принято название ОПСЛ в режиме движения (ОПСЛ-РД, английские обозначения *moving SBSL*, *m-*, *M-SBSL*). Данный результат соответствует модели инжекции капель. В то же время отсутствие линий металлов в случае классической ОПСЛ, т. е. для трансляционно неподвижного и поэтому сферически симметричного пузырька, позволило подтвердить несостоятельность модели горячей оболочки. Это подтвердилось при рассмотрении многопузырькового сонолиза. Так, в работе [32], в которой кроме спектрального анализа СЛ был проведен анализ изображений кавитационного облака при многопузырьковом сонолизе водных растворов солей натрия, получили сведения о существовании популяций пузырьков с разной окраской. Первая из них красноватая или оранжевая. В ней образуются и высвечивают возбужденные атомы натрия совместно с химически активными, но не испускающими света, радикалами ОН. Во второй популяции преимущественно сосредоточено бело-голубое свечение при сонолизе раствора, не содержащего натрия. В дальнейшем популяции окрашенных пузырьков удалось четко разделить при многопузырьковом сонолизе растворов натрия в серной и фосфорной кислотах [33]. Оказалось, что непосредственно под торцом волновода, передающего колебания в жидкость, располагаются малоподвижные и симметричные пузырьки. В спектре излучения этих бело-голубых пузырьков не

содержатся линии металла. На некотором удалении от торца волновода располагается популяция интенсивно перемещающихся, а, следовательно, деформированных, оранжевых пузырьков. Их окраска обусловлена излучением линий натрия или калия. Установлено, что даже без соли металла для 85 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  температура внутри пузырьков для верхней популяции составляет  $9.5 \cdot 10^3$  К, а для нижней – только  $4 \cdot 10^3$  К [34]. По заключению авторов этой работы, наряду с понижением степени сжатия газа в деформированных пузырьках, именно испарение капель раствора сильно понижает температуру таких пузырьков. Данные результаты доказывают предпочтительность модели инъекции капель.

В дальнейшем однопузырьковая сонолюминесценция атомарных металлов, в основном натрия, была обнаружена и рассмотрена при проведении сонолиза не только в растворах минеральных кислот  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с присущей им высокой интенсивностью МПСЛ и ОПСЛ [35, 36], но и в водных растворах, где интенсивность СЛ на порядки ниже [37-42]. Точка зрения о роли движений пузырька в появлении атомарной СЛ для нелетучих солей металла была подтверждена [37, 41, 42]. Но, как и в случае МПСЛ, была показана такая же необходимость присутствия в растворе инертного газа (аргона и др.) для появления люминесценции металла. При ОПСЛ на воздухе люминесценция металла вообще не возникает [38,42]. Кроме того, по данным работ [37-40], при некоторых условиях, а именно, небольших значениях парциального давления растворяемого газа (Ar), около 70 мбар, и оптимальном акустическом давлении ультразвука  $p_a = 1.1-1.2$  бар, можно достичь стабильного состояния пузырька в воде, при котором, тем не менее, регистрируется также линия Na в растворах 0.5-3 М NaCl или  $10^{-3}$  М додецилсульфата натрия (ДДСNa)<sup>1</sup>. Вероятно, данное наблюдение свидетельствует о возможности проникновения нелетучего соединения металла в пузырек в некоторой степени даже для стабильного пузырька, т. е. в условиях действия модели горячей оболочки. Поэтому в отношении этого предположения требуются дополнительные исследования. Все

---

<sup>1</sup>Замена соли NaCl, требуемой в большой концентрации для получения достаточной интенсивности линии металла, на поверхностно активное вещество ДДСNa, которое концентрируется на поверхности раздела жидкость-пузырек, повышая локальную концентрацию ионов натрия на этой границе, часто используется при исследовании сонолюминесценции [32, 40, 42, 43].



же вся совокупность многих других экспериментальных наблюдений говорит о предпочтительности для высокой интенсивности свечения металла именно условий модели инъекции капель.

Здесь необходимо отметить, что условием попадания капелек в пузырьки и появления люминесценции металла является не просто наличие движения пузырька само по себе, а особая траектория с достаточно резкими изменениями вектора перемещений, создающая большие ускорения и, соответственно, деформации сферической формы пузырька. Так, для ОПСЛ-РД при плавном движении пузырька по близкой к круговой или эллиптической траектории, свечения металла (Na) не возникает. Лишь при движениях по ломаной траектории, даже при примерно одинаковой (по сравнению с первым случаем) общей скорости перемещений, в спектре появляется линия натрия [41]. Очевидно, именно характер движения пузырьков, стимулирующий попадание в них соединения металла, может оказывать решающее влияние на наличие или отсутствие линий металла в спектре СЛ и приводить к формированию необычных картин спектрально-пространственного распределения кавитационных пузырьков при сонолизе. Так, уже отмечался найденный в работе [33] эффект пространственного разделения популяций пузырьков с разным спектральным составом излучения, обуславливающим их разный цвет, при МПСЛ растворов  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в серной кислоте. Такой же эффект наблюдался и при МПСЛ в водных растворах  $\text{NaCl}$  [44]. В установке же для наблюдения ОПСЛ и ОПСЛ-РД в стоячей ультразвуковой волне при повышении частоты ультразвука от значения, соответствующего первому резонансу с захватом одиночного пузырька в центре резонатора, до кратных этому значению частоты величин, можно сформировать стоячую волну с множественными центрами стабилизации пузырьков. При этом образуется объемная картина решетки пузырьков [45] многокластерной (МКСЛ) или полицентральной (few bubble) сонолюминесценции (ПЦСЛ) [46]. Иногда в центрах стабилизации пузырьки располагаются попарно, на небольшом расстоянии друг от друга (0.5-1.0 мм). При этом спектральный состав излучаемого из этих соседних пузырьков света может сильно различаться. Так, в растворах

NaCl, NaOH, NaNO<sub>3</sub> значительную долю излучаемого света в одном из пузырьков составляет линия натрия 589 нм, окрашивая пузырек в оранжевый, или даже желтый цвет (восприятие оттенков цвета зависит от интенсивности линии металла и ее вклада в общий спектр), соседний же пузырек является бело-голубым, благодаря наличию в спектре его излучения лишь широкого бесструктурного континуума [47]. Иногда два пузырька могут при движениях в сферической колбе заполнять своей траекторией достаточно протяженные области в виде двух дуг длиной около 1 см, шириной 0.7 мм, расположенных оппозитно на окружности диаметром 1 см. При этом небольшие области на концах этих дуг благодаря испусканию линии натрия при движении в этих областях с наибольшими изменениями вектора перемещений и деформациями являются окрашенными в красный цвет, а центральные области дуг остаются бело-голубыми, свидетельствуя об отсутствии излучения линии металла. Данные наблюдения сонолюминесценции демонстрируют возможность создания при сонолизе жидкости пространственно разделенных микрореакторных областей с разным набором продуктов (контролируемых по СЛ эмиттеров в описанных экспериментах), а соответственно, и реакционных схем, ведущих к этим продуктам. Возможно, найденные эффекты пространственно-спектрального разделения можно будет использовать в будущем при разработке новых физико-химических технологий.

Необходимо отметить, что на интенсивность линий металла и форму этих линий при МПСЛ и ОПСЛ влияют многие факторы. В частности, рассматривалось влияние: акустического давления и парциального давления растворенного инертного газа при ОПСЛ [38-42], мощности и частоты действующего ультразвука при МПСЛ [20, 48-54], гидростатического давления и температуры раствора [20, 21], поверхностно-активных веществ различного типа [43, 55-57], анионов галоидных солей [55]. Общие тенденции действия большинства этих факторов на интенсивность СЛ линий металлов такие же, как и для СЛ континуума: увеличение интенсивности с увеличением мощности и частоты ультразвука, акустического и гидростатического давления, уменьшение

интенсивности при увеличении температуры раствора, однако имеются специфические различия. Например, изменение интенсивности линий металлов более выражено, чем изменение интенсивности континуума [21]. Особенно сильно сказывается действие изученных факторов на форме линий металлов.

Известно, что линии атомов щелочных металлов имеют сложную тонкую структуру, которая выявляется при рассмотрении спектров высокого разрешения. Оказалось, что при СЛ данная структура отличается от классической структуры этих линий в пламени при давлении близком к атмосферному и претерпевает значительные изменения под влиянием описанных выше факторов. Главные особенности линий при СЛ заключаются в следующем [58, 59]. Они состоят из асимметричной широкой компоненты, центр которой сдвинут относительно спектра в пламени. На данную широкую компоненту наложена узкая компонента, соответствующая линиям в пламени. Наличие широкой компоненты можно объяснить плотностным уширением [21, 60]. Ее появление свидетельствует об излучении света из сильно сжатой газовой фазы внутри пузырька. Высвечивание узкой, несмещенной относительно спектра в пламени, компоненты, высвечивание которой возможно только при низкой плотности среды, сопоставимой с плотностью при нормальном давлении, пока достаточно трудно объяснить [59]. В этой работе подробно рассмотрен механизм формирования линий металлов при СЛ на примере D-линии натрия 589 нм. В ее основу легла гипотеза о том, что причиной асимметричной и сдвинутой широкой компоненты спектра излучения атома металла является ее интегральный характер. Он обусловлен тем, что в процессе коллапса пузырька имеет место наложение спектров, которые были излучены при различных плотностях возмущающей среды. Данная гипотеза была развита в работе [58] в виде модели, впервые позволившей успешно симулировать форму спектров, выявленных во многих экспериментальных работах, и объяснить найденные в них особенности профиля линии (ширину, сдвиг, асимметрию, существование узкой компоненты). Основное предположение модели о наличии излучения линий металлов при СЛ в значительном диапазоне плотностей излучательной среды было подтверждено экспериментально и теоретически в

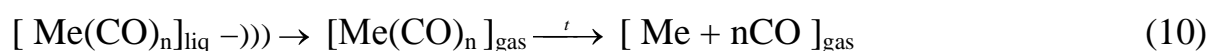
работах [61, 62]. В работе [59] создан усовершенствованный алгоритм модели, с адаптацией ее к современным экспериментальным данным, проведены расчеты и экспериментальная проверка основных выводов модели (данные по сдвигу, полуширине, относительной яркости различных компонент спектра и плотности содержимого кавитационного пузырька в различные моменты времени цикла сжатия – расширения) при моделировании линий в спектрах солей различных металлов Na, Li, K в водных растворах при различных частотах и соединений поверхностно-активных веществ.

Модель базируется на теоретической схеме и экспериментальных данных модели адиабатического сжатия пузырька в рамках тепловой теории сонолюминесценции [60]. Полученные данные доказывают основной результат о том, что временной интервал испускания люминесценции атомов металла растянут и не совпадает с моментом наибольшего сжатия газа в пузырьке, когда происходит коллапс и излучение континуума свечения. При этом плотность газовой фазы в начале и конце данного интервала значительно различаются, меняясь от нескольких единиц (начало свечения) до сотен (конец свечения) Амагата ( $Amg$ ,  $1 Amg = 2.6868 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ). Эти данные удовлетворительно объясняют экспериментальные результаты по наличию и относительному вкладу широкой и узкой компонент линий металлов в спектрах СЛ при различных условиях их возбуждения.

Таким образом, проведенные экспериментальные и теоретические исследования одно- и многопузырьковой сонолюминесценции соединений щелочных металлов в воде и водных растворов минеральных кислот выявили основные закономерности этого свечения и достаточно детальные механизмы, касающиеся неупругого ударного возбуждения атомов металлов в пузырьках. В то же время, пока имеется мало сведений о специфических механизмах тушения этих возбужденных состояний, которые оказывают значительное влияние на конечный выход свечения металлов. Для выяснения этих механизмов необходимы дополнительные исследования.

### 1.3 Сонолюминесценция атомов переходных металлов в органических растворах

Наряду с описанной в предыдущем разделе 1.2 одно- и многопузырьковой сонолюминесценцией нелетучих солей металлов в водных растворах, в литературе имеются также сведения о СЛ некоторых переходных металлов в органических растворах. Речь здесь идет прежде всего об МПСЛ металлоорганических соединений – карбонильных комплексов металлов  $\text{Me}(\text{CO})_n$  [63-67]. Как и в случае солей щелочных металлов, данные комплексы не относятся к изначальным люминофорам, т. е. соединениям, способным напрямую преобразовывать поглощенную энергию в световые кванты. Однако, они очень летучие соединения, легко испаряются и могут разлагаться в возникающих при сонолизе кавитационных пузырьках с образованием атомов металла:



где:  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $n = 5.6$  [65].

Для разложения карбониллов металлов требуются не очень большие температуры. Оно идет уже при температуре 100-150 °С. Возникшие атомы металла возбуждаются при соударениях с горячими частицами и испускают характерную люминесценцию:



где:  $\text{Z}$  это  $\text{Ar}$  или другой инертный газ, пары растворителя,  $\text{CO}$ , возможно, атомарные и ионные продукты их дальнейшего разложения, в том числе электроны, присутствующие в формируемой в пузырьке неравновесной плазме.

В работах [63-67] было зарегистрировано излучение линий  $\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$  при сонолизе растворов  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{W}(\text{CO})_6$  в додекане, силиконовом масле (полидиметилсилоксане), октаноле, насыщенных инертными газами. Многопузырьковая сонолюминесценция марганца и кобальта при сонолизе растворов  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  оказалась слишком слабой для наблюдения. Однако линии марганца зарегистрированы для соединения

$\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{CO})_3$ . Интенсивность линий металлов зависит от многих факторов, но главной сложностью для их регистрации является сильное самопоглощение излучения в растворе. Карбонилы металлов являются очень окрашенными соединениями. Данное обстоятельство ограничивает концентрацию этих металлоорганических соединений в интервале  $5 \cdot 10^{-4}$ - $10^{-2}$  М, доступном для регистрации МПСЛ. Так же, как и в случае с водными растворами щелочногалоидных солей, линии металлов уширены и имеют сдвиг, однако, тщательное изучение данных эффектов позволило сделать вывод об основном отличии СЛ летучих соединений от СЛ нелетучих. В данном случае речь не идет об излучении из пограничной области, контактирующей с горячим ядром пузырька. Излучение металла имеет равновесный характер, и испускается непосредственно из горячего газового ядра пузырька. Так, уширение линий очень хорошо объясняется достижением в этом ядре высоких давлений – до 300 атм. [66-67]. Спектроскопический анализ профилей и интенсивности линий металлов был использован также для оценки температуры внутри пузырьков, достигающей по данным оценкам  $(2.5-5.0) \cdot 10^3$  К [65-66]. Следует здесь отметить, что речь идет об электронной температуре. Эта температура, соответствующая термическому излучению атомов металлов в приближении локального термодинамического равновесия, справедливого для низкотемпературной плотной плазмы в кавитационных пузырьках, затем определяется из отношения интенсивностей двух линий, ответственных за излучение света из разных электронных состояний атома [68].

Недавно данный метод был применен также при определении электронной температуры пузырьков для растворов карбониллов металлов в додекане, воде, растворах серной и фосфорной кислот не только при МПСЛ, но и в случае ОПСЛ [69, 70]. Сонолюминесценцию атома металла – хрома в водных средах, при том, что соответствующий «поставщик» этого эмиттера гексакарбонил хрома нерастворим в воде и кислотах, удалось наблюдать благодаря предварительному сонохимическому синтезу, а именно, измельчению этого соединения до состояния наночастиц размером 20-25 нм, устойчивых длительное время в виде суспензий в

воде и кислотах. Размер этих наночастиц, меньший диаметра самых мелких пузырьков даже в состоянии их сжатия (порядка 1 мкм), предопределил возможность их попадания в пузырьки при МПСЛ, или единственный пузырек при ОПСЛ, с последующими реакциями (10-12) разложения-возбуждения-излучения света.

Таким образом, вовлечение наночастиц вместе с микро и нанокляпями раствора в пузырек, доказанное по СЛ металла, стало еще одним подтверждением работы механизма инъекции капель (верного теперь и для наночастиц) в движущиеся пузырьки. Этот механизм очень важен как составная часть ударного механизма возбуждения СЛ. Было установлено, что электронная температура при ОПСЛ в среднем на  $(2-2.5) \cdot 10^3$  К выше, чем при МПСЛ для всех изученных растворителей [69,70].

#### **1.4 Сонолюминесценция ионов лантанидов(III) и $\text{UO}_2^{2+}$ в водных растворах**

Ионы лантанидов(III) ( $\text{Ln}^{3+}$ ) и уранила ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) являются неорганическими ионными люминофорами. Они обладают достаточно высокими квантовыми выходами фотолюминесценции в водных растворах простых солей, а для их комплексов с органическими лигандами и в органических растворителях, характерными спектрами испускания, покрывающими широкую область длин волн от ультрафиолетовой ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ), видимой ( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) до ближней инфракрасной ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) области спектра [71,72]. Благодаря этим свойствам, данные люминофоры давно и интенсивно используются в качестве люминесцентных зондов при исследованиях разнообразных процессов в химии и биологии [73]. Однако использование этих люминофоров для изучения механизмов сонолюминесценции началось сравнительно недавно.

Первая работа, посвященная МПСЛ трехвалентного иона тербия в водных растворах его хелатного комплекса, опубликована в 1996 г. [74]. Авторы в ней пришли к выводу, что свечение иона  $\text{Tb}^{3+}$  является сонохемилюминесценцией.

Механизм данной СХЛ будет рассмотрен подробнее далее в следующем разделе литературного обзора. Наряду с сонохемилюминесценцией, в работе [74] была рассмотрена также возможность реализации ударного механизма возбуждения СЛ тербия. С этой целью был проведен поиск люминесценции иона  $Tb^{3+}$  также при многопузырьковом сонолизе в водных растворах хлорида тербия, для которых реализация механизма СХЛ маловероятна. Однако в данном случае люминесценция тербия была зарегистрирована. Причина этого заключается, по видимому, в том, что авторы работы провели поиск в интервале достаточно низких концентраций соли  $TbCl_3$ :  $10^{-5}$ - $10^{-1}$  М. В результате, МПСЛ хлорида тербия и хлоридов других ионов лантанидов была обнаружена только в 2003 г., в основном для более концентрированных растворов  $LnCl_3$  [75]. Однако при дальнейших исследованиях предел обнаружения МПСЛ лантанидов в водных растворах был уменьшен до  $10^{-2}$  ( $Tb^{3+}$ ) и  $10^{-3}$  ( $Ce^{3+}$ ) М [76–80].

В данных работах впервые выявлены основные механизмы возбуждения люминесценции ионов  $Ln^{3+}$  в водных растворах при многопузырьковом сонолизе. Кроме уже упомянутого механизма сонохемилюминесценции, являющейся вторичным свечением на временной шкале по отношению к первичному испусканию света из пузырьков, реализуются также механизм первичного свечения ионов лантанидов вследствие ударного возбуждения этих ионов непосредственно в газовой фазе кавитационных пузырьков или на ее границе при столкновениях с «горячими» частицами. Еще один механизм обеспечивает также вторичное свечение лантанидов. Это механизм сонофотолюминесценции (СФЛ), т. е. тривиального (иначе, абсолютно ожидаемого) переизлучения первичного свечения пузырьков ионами лантанидов в растворе. Именно возможность данного механизма отличает СЛ ионов лантанидов и уранила от СЛ ионов щелочных металлов и карбониллов металлов, для которых СФЛ отсутствует.

Данный механизм может быть реализован для всех изначальных люминофоров, к каковым относятся ионы лантанидов и уранила. Действительно, в дальнейшем, существование этого механизма было подтверждено не только для



случая МПСЛ ионов лантанидов(III), но и для их ОПСЛ [81-84], а так же для МПСЛ [85,86] и ОПСЛ [87] иона уранила в воде и кислотах.

Вклад этих двух механизмов в интенсивность возбуждаемого ими свечения иона металла может варьироваться в зависимости от вида иона и условий сонолиза (ОПСЛ, МПСЛ, газосодержание, температура раствора, мощность ультразвука и т. д.). Так, прежде всего, ионы лантанидов можно подразделять на два вида по основному типу электронного перехода (f-f или f-d), происходящего при возбуждении и люминесценции. К f-d ионам относятся  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$ . Для них эти переходы являются разрешенными как при поглощении, так и при испускании света. Поэтому для данных ионов характерны высокие значения коэффициентов экстинкции в полосах поглощения и близкие к максимально возможной величине, т. е. к единице, квантовые выходы фотолюминесценции. По этой причине СФЛ у них предпочтительна. Кроме того, как оказалось, f-d ионы крайне плохо возбуждаются при соударениях с частицами, что понижает вероятность их возбуждения по ударному механизму СЛ [88]. Напротив, f-f ионы ( $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) гораздо лучше возбуждаются при соударениях с частицами, а вот данные переходы при поглощении и испускании относятся к запрещенным, поэтому они менее интенсивны в спектрах поглощения, относительно невелики и квантовые выходы люминесценции. Реализация и вклад двух механизмов возбуждения в СЛ ионов лантанидов зависит и от других особенностей спектра поглощения ионов лантанидов, а также от того, неподвижен пузырек или движется. Так, для  $\text{Ce}^{3+}$  хорошо поглощающего коротковолновую часть континуума воды до 300 нм при МПСЛ и ОПСЛ, люминесценция этого иона всегда обусловлена только СФЛ, вклад ударного возбуждения пренебрежим. Для  $\text{Pr}^{3+}$ , с такой же низкой вероятностью ударного возбуждения, но со слишком коротковолновым максимумом полосы интенсивного d-f поглощения (213 нм), СФЛ не реализуется при МПСЛ, так как континуум растворителя в этой области малоинтенсивен, а в более длинноволновой области в спектре поглощения иона празеодима имеется «окно». По этим причинам МПСЛ  $\text{Pr}^{3+}$  не удалось зарегистрировать вовсе [75, 81]. Зарегистрирована ОПСЛ  $\text{Pr}^{3+}$  для неподвижного

пузырька в водном растворе, которая обусловлена его СФЛ. Реализация данного механизма обусловлена тем, что при ОПСЛ континуум растворителя в коротковолновой УФ части спектра более интенсивен, чем при МПСЛ [81]. У f-f иона  $Gd^{3+}$  фотолюминесценция возбуждается в очень узких и малоинтенсивных полосах при 270-280 нм. В результате незначительного поглощения континуума растворителя механизм СФЛ при многопузырьковом сонолизе и при ОПСЛ неподвижного пузырька в водных растворах  $Gd^{3+}$  неэффективен, однако МПСЛ и ОПСЛ-РД этого иона возникает по причине действия ударного механизма возбуждения [77, 82].

В случае иона  $Tb^{3+}$  оба механизма работают совместно. Однако при МПСЛ и ОПСЛ-РД механизм ударного возбуждения превалирует и вклад СФЛ незначителен. Только слабая ОПСЛ  $Tb^{3+}$  для неподвижного пузырька в водном растворе  $TbCl_3$  может быть полностью обусловлена механизмом СФЛ [81, 83].

Особо следует отметить и тот факт, что для наблюдения СЛ лантанидов, в отличие от СЛ других металлов, не обязательно присутствие в растворе аргона или другого инертного газа. Хотя инертный газ и усиливает свечение ионов лантанидов, однако его влияние на интенсивность их МПСЛ не очень значительно [77]. Существует также мнение, основанное на наблюдении МПСЛ иона уранила [85, 86], что механизм СФЛ работает в основном при невысоких концентрациях добавки, от  $10^{-3}$  до  $10^{-1}$  М, а ударный механизм превалирует при более высоких концентрациях. Это кажется справедливым, так как при невысоких концентрациях проникновение добавок в пузырек, необходимое для реализации ударного механизма возбуждения становится незначительным, а поглощение добавкой в объеме раствора света, испускаемого пузырьком, при этом может все еще быть достаточно велико. Однако недавние эксперименты, проведенные для растворов ионов  $Tb^{3+}$ ,  $UO_2^{2+}$  и  $Na^+$  в серной кислоте при концентрации добавок  $10^{-3}$  М, показали, что ударный механизм может быть основным и при небольшой концентрации [87]. Здесь наличие ОПСЛ-РД практически целиком определялось видом движения пузырька. При относительно небольшом акустическом давлении, когда пузырек совершал движения вокруг центра левитации по плавной

траектории, свечение добавок не наблюдалось. Очевидно, здесь имело место слабое попадание добавок в пузырек. Это полностью объясняет отсутствие СЛ для раствора сернокислого натрия, так как СФЛ для него невозможна. В то же время для тербия и уранила СФЛ могла быть. По-видимому, эффективность переизлучения СЛ при очень малой концентрации этих ионов все же невелика. При повышении акустического давления и начале движения пузырька по ломаной траектории, вызывающее его большие деформации, возникает люминесценция всех использованных добавок. Очевидно наличие эффекта проникновения добавок в пузырьки по механизму инъекции капель и ударного возбуждения, хорошо известного по СЛ атомарного натрия [31]. Решающая роль этого механизма проявилась и в эффектах спектрально пространственного разделения пузырьков при МПСЛ, многокластерной и полицентровой СЛ в водных растворах  $TbCl_3$ , аналогично данным эффектам в растворах соединений натрия [44, 46, 47].

Таким образом, основные закономерности возникновения люминесценции ионов f-элементов (лантанидов и урана) при сонолизе в водных и кислотных растворах протекающие по двум важнейшим механизмам: ударного возбуждения и переизлучения пузырьковой СЛ растворителя, к настоящему времени выявлены достаточно подробно. Однако остаются неясными ответы на вопросы, касающиеся пространственно-временной локализации актов ударного возбуждения этих ионов в пульсирующих при сонолизе в акустическом поле пузырьках и специфических для сонолиза процессов тушения возбужденных состояний. Эти факторы влияют на конечную эффективность механо-фотонного преобразования энергии. Их значение было отмечено еще в первых работах, посвященных исследованию соновозбуждаемой люминесценции ионов лантанидов.

Так, в работе [75] было найдено отсутствие люминесценции иона  $Tb^{3+}$  при многопузырьковом сонолизе водного раствора  $Tb(NO_3)_3$  в отличие от достаточно интенсивной люминесценции в растворах  $TbCl_3$ . Данный эффект был связан авторами со специфическим тушением возбужденных ионов  $*Tb^{3+}$  ионами  $NO_3^-$  при сонолизе. Специфичность заключается в том, что данный ион не является

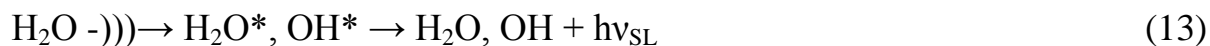
истинным тушителем люминесценции ионов лантанидов. В дальнейшем было высказано предположение [89], что тушение связано с образованием при сонолизе из иона  $\text{NO}_3^-$  иона  $\text{NO}_2^-$ , который, действительно, способен эффективно тушить люминесценцию ионов лантанидов. Недавно также выяснилось, что присутствие в растворе аргона в известной степени блокирует сонохимическое тушение  $^*\text{Tb}^{3+}$  ионом  $\text{NO}_3^-$  [90], однако детальный механизм тушения остался неразработанным. Вопросы пространственно-временной локализации не только актов ударного возбуждения, но и последующей дезактивации возбужденных ионов лантанидов приобретают особую важность в случае f-f ионов лантанидов и иона уранила, так как возбужденные состояния этих ионов имеют большие времена жизни, достигающие сотен микросекунд, сопоставимы и даже превышают характерные времена колебаний (циклов сжатия-расширения) пузырьков в ультразвуковом поле. За эти времена жизни возбужденных состояний возбужденные по ударному механизму ионы в гетерогенной пузырьковой среде могут, например, переходить из газовой фазы пузырьков в месте их локализации при ударном возбуждении в водную фазу, что приведет к изменению действия факторов тушения и особым образом скажется на световых выходях. Данными эффектами было объяснено, к примеру, обнаруженное аномальное, по сравнению с фотолюминесценцией, значение изотопного эффекта для интенсивности люминесценции  $\text{Tb}^{3+}$  при многопузырьковом сонолизе растворов  $\text{TbCl}_3$  в  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$  [76, 80]. Аналогичные вопросы, связанные с массообменом между раствором и пузырьком, т.е. в частности, проникновением и накоплением ионов  $\text{Tb}^{3+}$  в пузырьке, влияющими на интенсивность свечения при ОПСЛ водных растворов солей  $\text{TbCl}_3$  и  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$  были рассмотрены недавно экспериментально с компьютерным моделированием данных процессов в работах [91, 92]. Однако в этих работах должным образом не были учтены влияние на СЛ процессов специфического тушения ионами  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$  и возможность вклада механизма СФЛ в интенсивность свечения.

Таким образом, вопросы механизмов специфического тушения сонолюминесценции ионов лантанидов требуют дальнейших исследований.

## 1.5 Многопузырьковая сонохемилюминесценция хелатного комплекса иона тербия(III) в водном растворе

Изучению ударного механизма возбуждения пузырьковой СЛ при сонолизе жидкостей и растворов, в том числе, растворов соединений металлов, как следует из предыдущих разделов обзора, посвящено множество работ. Однако, за прошедшие 85 лет с начала изучения свечения при сонолизе, исследованию механизма СХЛ в целом посвящено очень мало работ, а СХЛ соединения металла изучалась лишь в одной, упомянутой ранее, работе [74]. Это тем более удивительно, поскольку на примере люминола известно, что именно СХЛ может обеспечить световыход при сонолизе намного больше, чем остальные механизмы свечения [3,32]. С целью активизации поиска и дальнейшего выяснения закономерностей СХЛ соединений металлов, рассмотрим подробнее основные закономерности СХЛ соединения тербия(III), установленные в работе [74].

Характеристическая люминесценция иона  $Tb^{3+}$  при многопузырьковом сонолизе в виде основной линии данного иона при 545 нм была зарегистрирована на фоне пузырьковой СЛ воды в водном растворе хелатного комплекса – 2,6-бис[N,N-бис(карбоксиметил)аминомети]-4-метилфенола тербия(III) (далее обозначается как  $Tb(III)-L_a$  – комплекс с лигандом  $L_a$ , содержащим ароматический фрагмент). Авторы цитируемой работы подробно рассмотрели несколько вероятных механизмов появления люминесценции тербия. Оказалось, что люминесценция иона тербия не регистрируется при сонолизе в широкой области концентраций от  $10^{-5}$  до  $10^{-1}$  М в растворах хлорида тербия и его хелатного комплекса, не содержащего ароматические фрагменты  $Tb(III) - EDTA$  ( $EDTA$  – этилендиаминтетрауксусная кислота). Это позволило исключить из рассмотрения механизм ударного возбуждения в результате проникновения акваионов тербия в кавитационные пузырьки, а также механизмы переноса энергии электронного возбуждения от возбужденных продуктов сонолиза воды (14) и тривиальной СФЛ (13; 15; 16):



где: L – лиганд без ароматического фрагмента.

Сонолюминесценция тербия в растворах Tb(III)-L<sub>a</sub>, напротив, наблюдалась в широкой области концентраций 10<sup>-7</sup> до 10<sup>-3</sup> М. На основе анализа зависимости интенсивности МПСЛ: от концентрации хелатного комплекса, содержащего лиганд с ароматическим фрагментом; от концентраций таких акцепторов радикалов (e<sub>aq</sub>, H, OH) как NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Br<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup> и т.д., авторы работы пришли к заключению, что в этом случае имеет место сонохемилюминесценция, возникающая в окислительно-восстановительных реакциях органического лиганда с сонохимически генерированными радикалами H и OH:



Лиганды с ароматическим фрагментом после этого хемилюминесцентного процесса возбуждения (17; 18), вкратце записанного для комплекса в виде реакции (19) характеризуются хорошо известным внутрикомплексным переносом энергии на центральный ион лантанида [71, 73] (20):



за которым следует реакция излучательной дезактивации (21):



Таковы основные закономерности механизма СХЛ в растворе соединения металла – люминофора. Надо отметить, в отличие от СХЛ люминола, световыход данной СХЛ ниже, чем световыход пузырьковой СЛ воды. Необходим поиск

новых примеров СХЛ и дальнейшее выяснение ее закономерностей для других соединений металлов.

### **1.6 Заключение к литературному обзору**

Проведенный анализ литературных данных в области МПСЛ и ОПСЛ соединений металлов свидетельствует о выяснении основных закономерностей и механизмов возбуждения этих видов индуцируемого действием ультразвука свечения в растворах. Основным его источником является образование возбужденных атомов или ионов металлов в результате проникновения соединений металлов в кавитационные пузырьки и ударное их возбуждение при неупругих соударениях с другими частицами, формируемых при сонолизе в неравновесной низкотемпературной плазме пузырьков. При этом свечение металла происходит наряду с собственным свечением в данной плазме, имеющем место и при отсутствии в растворе соединения металла. Кроме этого, существует еще два механизма. Первый – тривиальная сонофотолюминесценция ионов металла как люминофоров, второй – их сонохемилюминесценция, возникающая в результате химических реакций соединения металла с поступающими из пузырьков в объем раствора продуктами сонолиза, генерирующих электронно-возбужденных ионы металла.

Наряду с изложенными достижениями остается актуальным выяснение роли и механизмов специфического тушения возбужденных состояний металлов при сонолизе, оказывающего значительное влияние на световыход сонолюминесценции, поиск и дальнейшее выяснение механизмов малоизученной сонохемилюминесценции металлов на новых ее примерах. Для решения этих задач наиболее подходящими модельными объектами являются соединения трехвалентного тербия, двух и трехвалентного рутения. Сонолюминесценция тербия(III) в общих чертах уже достаточно хорошо понята, намечены и пути выявления механизмов ее специфического тушения. Свечение при сонолизе соединений рутения до наших работ не было известно. Однако существуют

литературные предпосылки, в виде массива работ по фото-, хеми, электрохеми- и радиохемилюминесценции этих соединений, которые свидетельствуют о высокой вероятности существования и сонохемилюминесценции этих соединений.



## Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Используемые реагенты, растворы

Растворители, используемые в работе, готовились и подвергались очистке по нижеописанным методикам.

Вода  $\text{H}_2\text{O}$ . Водные растворы готовили с использованием бидистиллированной воды.

Диметилсульфоксид (ДМСО) марки «хч» – выдерживали более суток над  $\text{NaOH}$ , перегоняли под вакуумом (9-13 мбар).

Неорганические кислоты –  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  марки «хч» – очищали перегонкой ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  – под вакуумом).

Для приготовления растворов при комнатной температуре и атмосферном давлении без дополнительной очистки использовались следующие соединения:

- соли тербия марки «хч»:  $\text{TbCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ;
- соли щелочных металлов марки «хч»:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ;
- соли кадмия марки «хч»:  $\text{CdCl}_2 \times 2.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ;
- неорганические комплексные соединения: гексацианоферрат(III) калия  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  и гексацианоферрат(II) калия  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ;
- комплекс трис (2,2'-бипиридил) рутений (II) гексагидрат дихлорид -  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich.

В качестве добавки к растворам использовали также ацетон  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  марки «хч», который перегоняли над небольшим количеством  $\text{KMnO}_4$  по методике [94].

Для насыщения растворов газами использовали  $\text{Ar}$  и  $\text{SO}_2$ , полученные по методике [95].

Комплекс  $\text{Ru}(\text{III})$  синтезировали из комплекса  $\text{Ru}(\text{II})$  [93].

## 2.2 Оборудование для регистрации фотолюминесценции и сонолюминесценции

Спектры СЛ и фотолюминесценции (ФЛ) растворов регистрировали при помощи спектрофлуориметров Aminco Bowman J4-8202 ( $\Delta\lambda=10$  нм) (фотоумножитель Hamamatsu R3896), Fluorolog «Horiba Jobin Yvon», МДР-23; спектры поглощения – спектрофотометрами Perkin Elmer Lambda 750 UV/VIS и Спекорд М40. Среднюю длительность ФЛ тербия ( $\tau$ ) измеряли на Fluorolog «Horiba Jobin Yvon». Запись спектров при регистрации с помощью "Aminco-Bowman J4-8202" велась без учета поправок на спектральные чувствительности монохроматора с дифракционной решеткой 600 штрихов/мм и детектора (фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) Hamamatsu R3896). В спектры, полученные с помощью «Horiba Jobin Yvon», при регистрации автоматически вводились поправки на спектральную чувствительность.

Для исследования МПСЛ и сонохимических реакций собрана схема экспериментальной установки (Рисунок 1).

При исследовании МПСЛ акустические колебания генерировались ультразвуковым генератором фирмы ACE GLASS с титановым волноводом длиной 130 мм, диаметром излучающей поверхности 6 мм, рабочей частотой 20 кГц, снабжённый датчиком излучаемой акустической мощности. Эксперименты проводились при мощности излучения 20-30 Вт. Реактор для сонооблучения помещался в камеру для кювет спектрофлуориметра «AMINCO-BOWMAN». Расстояние от оси волновода, погруженного в раствор, до кварцевого окошка составляло 6 мм. На этом расстоянии располагается центр генерируемого кластера кавитационных пузырьков объемом  $\sim 1$  см<sup>3</sup>.

Спектры СЛ регистрировались со спектральным разрешением  $\Delta\lambda$  10-20 нм. Диапазон регистрации спектров СЛ 200-700 нм. Температура всех растворов, насыщенных воздухом и аргоном, при регистрации спектров, поддерживалась на уровне  $5 \pm 2$  °С. Время записи одного спектра составляло около 1 мин.

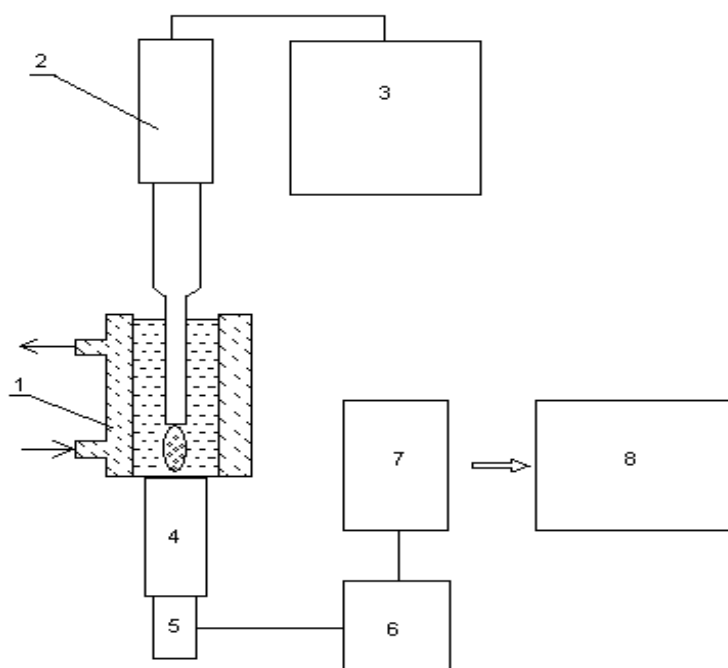


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки для изучения МПСЛ.

1 – реактор; 2 – волновод ультразвукового магнитострикционного преобразователя; 3 – генератор УЗ; 4 – монохроматор; 5 – фотоэлектронный умножитель (ФЭУ); 6 – усилитель; 7 – самописец; 8 – компьютер

### 2.3 Другие виды оборудования и методики проведения экспериментов

**Методика приготовления исходных растворов.** При изучении МПСЛ растворов, насыщенных аргоном, проводилось предварительное барботирование в течение 45 минут, затем производилась регистрация спектра МПСЛ в течение 2 минут при продолжении барботирования.

При регистрации ОПСЛ все жидкости (растворы) были подготовлены путем вакуумирования при 0.015 мбар в течение 30-40 минут для удаления растворенных газов с последующим насыщением аргоном путем барботирования газа через раствор при скорости потока  $5 \text{ мл}\cdot\text{св}^{-1}$  течение 5-6 минут. После этого жидкости снова вакуумировали в течение 30 минут. В конце этой процедуры жидкость осторожно выливали в реактор, чтобы наблюдать ОПСЛ. Во время записи ОПСЛ температура поддерживалась в диапазоне 2-5 °С.

Растворы комплексов рутения (II) и (III) готовили с использованием бидистиллированной воды и соответствующих соединений рутения.

Диоксид серы получали в реакции взаимодействия серной кислоты с сернистоокислым натрием:



В колбу, содержащую насыщенный раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , приливали по каплям  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (плотность  $1.83 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ). Выделяющийся газ  $\text{SO}_2$  пробулькивали через бидистиллированную воду, чтобы получить раствор  $\text{SO}_2$ . Концентрацию диоксида серы в растворе определяли по интенсивности поглощения при  $\lambda = 276 \text{ нм}$  ( $\epsilon=1390 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ). Спектры поглощения  $\text{SO}_2$  регистрировали на спектрофотометре «Specord M 40».

**Методы проведения эксперимента.** Многопузырьковый сонолиз растворов объемом 20 мл проводился в цилиндрическом термостатированном реакторе из нержавеющей стали, с боковым или нижним кварцевым окошком. Внутренний диаметр реактора составлял 20 мм, а высота составляла 75 мм. Объем обработанной ультразвуком жидкости составлял 20 мл во всех экспериментах.

При проведении сонолиза и регистрации интенсивности излучения под действием ультразвукового генератора внутри реактора поддерживалась температура 5-10 °С. Измерения абсолютной интенсивности люминесценции проводились в единицах фотон в секунду путем сравнения с радиoluminesцентным стандартом на основе  $\text{C}^{14}$  с выходом света  $2\cdot 10^8 \text{ фотон}\cdot\text{с}^{-1}$ .

Радиохемилюминесценция (РХЛ) (спектры и интенсивность свечения в максимуме 613 нм спектра люминесценции иона  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ) растворов регистрировались с помощью спектрофлуориметра Aminco Bowman. Необходимые для правильной оценки действия различных добавок на интенсивность СХЛ вспомогательные измерения спектров поглощения растворов проводились спектрофотометром Perkin Elmer Lambda 750 UV/VIS, а измерения спектров и интенсивности фотoluminesценции проводились спектрофлуориметром Fluorolog-3 «Horiba Jobin Yvon».

Исследования РХЛ проводились с помощью установки (Рисунок 2).

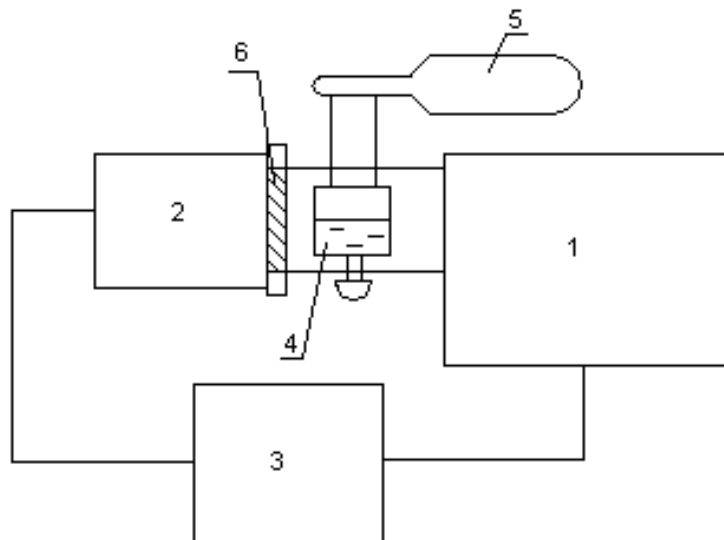


Рисунок 2 – Экспериментальная установка для изучения РХЛ.

1 – монохроматор Aminco; 2 – счетчик фотонов PCU - 100; 3 – компьютер;  
4 – кювета; 5 – рентгеновская трубка БСМ - 1; 6 – светофильтр

Возбуждение РХЛ осуществлялось при помощи микрофокусной рентгеновской трубки БСМ-1 с медным зеркалом анода при напряжении 45 КэВ в стеклянных ячейках с боковой регистрацией и облучением раствора коллимированным рентгеновским пучком. Тонкая алюминиевая фольга (0.05 мм) на конце коллиматора, подведенного непосредственно к поверхности раствора, отсекала свечение столба атмосферы над раствором в трубке коллиматора, которое могло бы возбудить фотолюминесценцию рутения(II) в растворе.

Исследования ОПСЛ проводились с помощью установки (Рисунок 3). Она состоит из сферической стеклянной колбы диаметром около 55 мм с двумя пьезокерамическими преобразователями, прикрепленными к боковым стенкам колбы напротив друг друга. Акустический резонанс в колбе, заполненной раствором, возникает при подаче синусоидального сигнала с частотой около 27 кГц на преобразователи. Акустическое давление в середине колбы резонатора, где пузырь находился либо в неподвижном положении в пучности ультразвуковой стоячей волны, либо слегка перемещался вокруг этого положения равновесия, измерялось гидрофоном 8103 Bruel&Kjer.

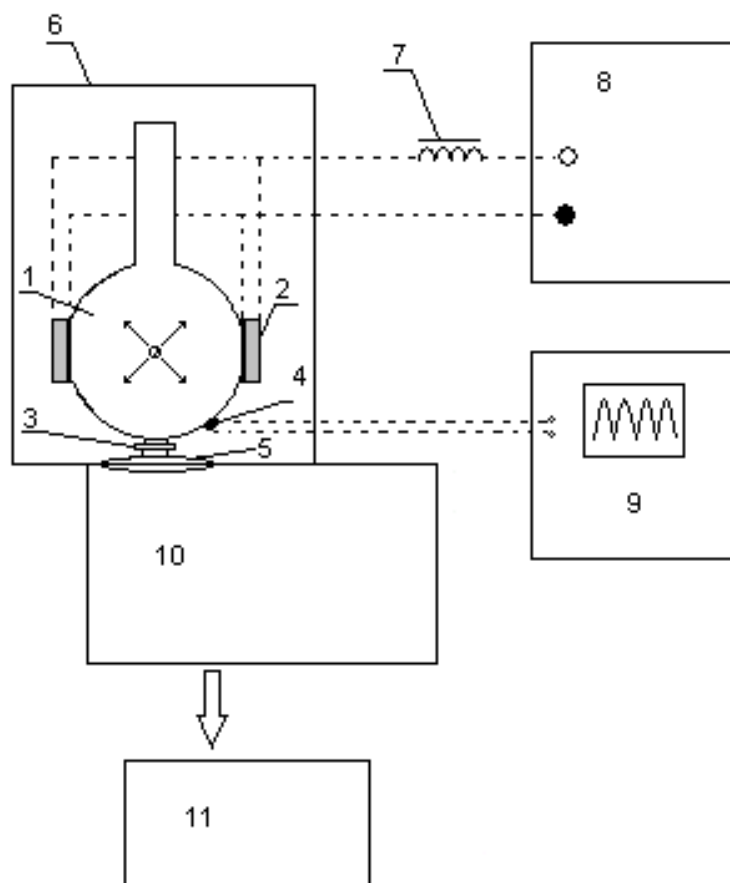


Рисунок 3 – Экспериментальная установка для изучения однопузырьковой СЛ.

1 – реактор; 2 – пьезопреобразователи; 3 – кварцевое окно; 4 – микрофон; 5 – кварцевая линза; 6 – светонепроницаемая камера; 7 – катушка индуктивности; 8 – генератор ГЗ-33; 9 – осциллограф; 10 – монохроматор Aminco; 11 – компьютер

**Время жизни** возбуждённого иона тербия ( $\tau \text{ Tb}^{3+*}$ ) регистрировалось на спектрофлуориметре Fluorolog-3 «Horiba Jobin Yvon», при возбуждении импульсной ксеноновой лампой ( $\lambda^* = 365 \text{ нм}$ , длительность импульсов 3 мкс). Люминесценция регистрировалась на длине волны 545 нм, погрешность определения  $\tau$ ,  $\Delta\tau = \pm 20 \text{ мкс}$ .

### Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### 3.1 Механизмы тушения многопузырьковой сонолюминесценции иона Tb(III)

Исследование действия добавок с хорошо известными спектрально-люминесцентными характеристиками на многопузырьковую сонолюминесценцию (МПСЛ) растворов позволяет лучше понять природу свечения и сонохимических реакций, инициируемых в кавитационных пузырьках, возникающих при сонолизе жидкостей. Соединения трёхвалентных лантанидов, диссоциирующие в водном растворе с образованием акваионов, особенно хорошо подходят для этих целей. Характерные спектры испускания, высокие выходы излучения, возможность варьирования энергетического зазора между основным и первым возбуждённым состоянием (путём замены ионов), хорошая растворимость делают эти соединения особо удобными для изучения сонохимических процессов образования и дезактивации возбуждённых состояний [71]. Далее будут представлены результаты изучения возможных (и специфических для условий соновозбуждения в водных растворах солей лантанидов) процессов тушения, влияющих на интенсивность сонолюминесценции, на примере модельных растворов хлорида тербия.

##### 3.1.1 Тушение сонолюминесценции иона Tb(III) в водном растворе ионами $\text{NO}_3^-$ и $\text{NO}_2^-$

Характеристическую люминесценцию электронно-возбужденного иона  $\text{Tb}^{3+}$  ( $^* \text{Tb}^{3+}$ ) на фоне бесструктурного континуума электронно-возбужденных продуктов сонолиза воды ( $\text{OH}^*$ ,  $\text{H}_2\text{O}^*$ ) впервые зарегистрировали в спектре МПСЛ насыщенных воздухом концентрированных (0.1-1 М) водных растворов  $\text{TbCl}_3$  [75]. В растворе  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$  максимумы  $\text{Tb}^{3+}$  в спектре отсутствовали. Конкуренентное поглощение ионом  $\text{NO}_3^-$  той УФ части континуума, которое могло бы возбудить фотолюминесценцию акваиона тербия, не могло объяснить данный

факт. В работе [75], а в дальнейшем и в работах [76,77,83], было надежно доказано, что, хотя данный механизм сонофотолюминесценции (СФЛ) имеет место, однако вклад его в МПСЛ  $Tb^{3+}$  невелик. Сонолюминесценция тербия в растворах  $TbCl_3$  обусловлена, главным образом, как и сама пузырьковая люминесценция континуума, возбуждением эмиттеров (в том числе и  $Tb^{3+}$ ) вследствие неупругих соударений с «горячими» частицами, существующими в газовой фазе пузырьков. С ними взаимодействуют нелетучие ионы лантанида, находящиеся в тонком слое на границе раздела «жидкость-газ», или же попадающие непосредственно в деформированные при движениях пузырьки, по механизму инъекции нанокapель раствора [33]. Поэтому еще в работе [75] было предположено, что тушение МПСЛ в растворе нитрата тербия связано со специфическим (обусловленном внутрипузырьковыми процессами при сонолизе) действием  $NO_3^-$  на люминесценцию тербия, так как непосредственно в растворе этот ион люминесценцию тербия не тушит. С целью проверки данной гипотезы и выявления механизма эффекта специфического тушения МПСЛ тербия было проведено описанное далее сравнительное изучение тушения фото- и сонолюминесценции тербия в присутствии  $NO_3^-$  и  $NO_2^-$  (как возможной примеси в растворах иона нитрата существующей изначально, а также образующейся из него при сонолизе).

Получены и приведены спектры МПСЛ растворов хлорида и нитрата тербия в воде, насыщенной воздухом<sup>2</sup> (Рисунок 4). Показаны спектры поглощения этих растворов, растворов  $NaNO_3$  и фотолюминесценции (ФЛ) нитрата тербия (Рисунок 5). Видно, что спектр МПСЛ раствора  $Tb(NO_3)_3$  представляет собой континуумом с несколько большей интенсивностью свечения в максимуме по сравнению с интенсивностью континуума в спектре раствора  $TbCl_3$ , в котором заметны также основные максимумы иона  $*Tb^{3+}$ : 490 и 545 нм (переходы  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ). Многоэмиттерная широкая полоса континуума в растворе  $Tb(NO_3)_3$  сужена из-за сдвига ее коротковолновой границы. Данный сдвиг обусловлен

---

<sup>2</sup> В спектре сонолюминесценции насыщенных воздухом воды и водных растворов четко выраженный максимум люминесценции радикала ОН 310 нм, обычно регистрируемый на фоне остальной части континуума при насыщении растворов аргоном, отсутствует.



поглощением УФ излучения ( $<350$  нм) ионом нитрата (Рисунок 5, кривые 4-6). Он хорошо заметен и при сравнении спектров МПСЛ растворов  $TbCl_3$  концентрацией  $0.2$  М в отсутствии и присутствии  $1$  М  $NaNO_3$  (Рисунок 4, спектры 1, 4). В этих спектрах максимумы тербия есть, заметно и тушащее влияние на них иона  $NO_3^-$ .

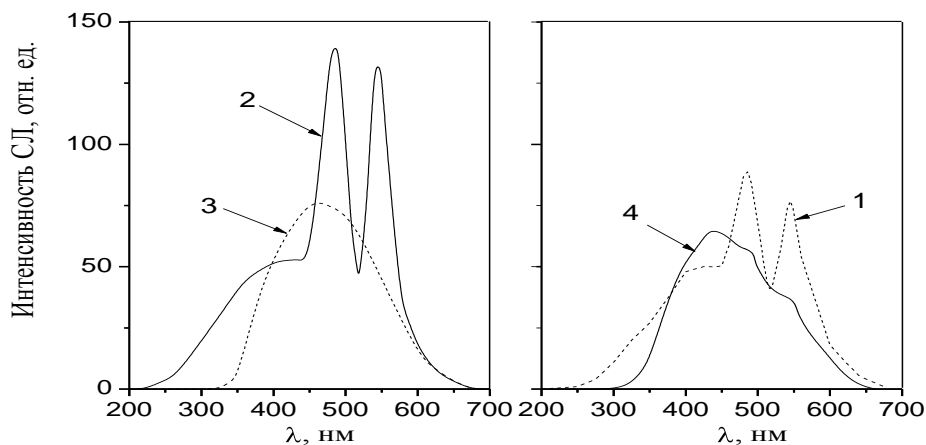


Рисунок 4 – Спектры МПСЛ водных растворов:  $TbCl_3$   $0,2$ М – (1),  $1$  М – (2);  $Tb(NO_3)_3$   $1$  М – (3);  $TbCl_3$   $0.2$  М и  $1$  М  $NaNO_3$  – (4).  $\Delta\lambda = 10$  нм,  $t = 4 \pm 2$  °С; ординаты спектров 1 и 4 умножены на коэффициент 2.5

С некоторой долей уверенности присутствие максимумов тербия в спектрах можно констатировать и для растворов  $Tb(NO_3)_3$  концентрацией  $0.1$ - $0.2$  М. При больших концентрациях возможная характеристическая МПСЛ  $*Tb^{3+}$  на фоне растущей с концентрацией соли интенсивности континуума в растворах нитрата тербия оказалась меньше погрешностей измерения.

Результаты по изучению влияния  $NaNO_3$  на интенсивность МПСЛ  $TbCl_3$  и интенсивность континуума воды представлены на рисунке 6. При концентрациях  $NaNO_3$   $10^{-3}$ - $10^{-2}$  М заметно небольшое уменьшение интенсивности МПСЛ тербия и континуума. В области  $0.01$ - $1$  М  $NaNO_3$  интенсивность МПСЛ тербия падает далее, а интенсивность свечения воды растёт. Подобное влияние иона нитрата на интенсивность МПСЛ воды в растворах азотной кислоты было показано ранее и в работе [96]. Общий поток солюминесценции воды уменьшался при концентрациях  $HNO_3$  до  $0.1$  М, а при дальнейшем повышении концентрации

возрастал. Авторы [96] предположили, что вначале имеет место тушение эмиттеров континуума ( $\text{H}_2\text{O}^*$ ,  $\text{OH}^*$ ), ионом  $\text{NO}_3^-$ , проникающим в кавитационные пузырьки. Дальнейший рост свечения вызван реакциями  $\text{OH}$  и  $\text{NO}_3^-$  с образованием продуктов  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Они взаимодействуют между собой в хемилюминесцентных реакциях и вызывают увеличение интенсивности континуума вследствие образования новых эмиттеров, правда, четко не идентифицированных.

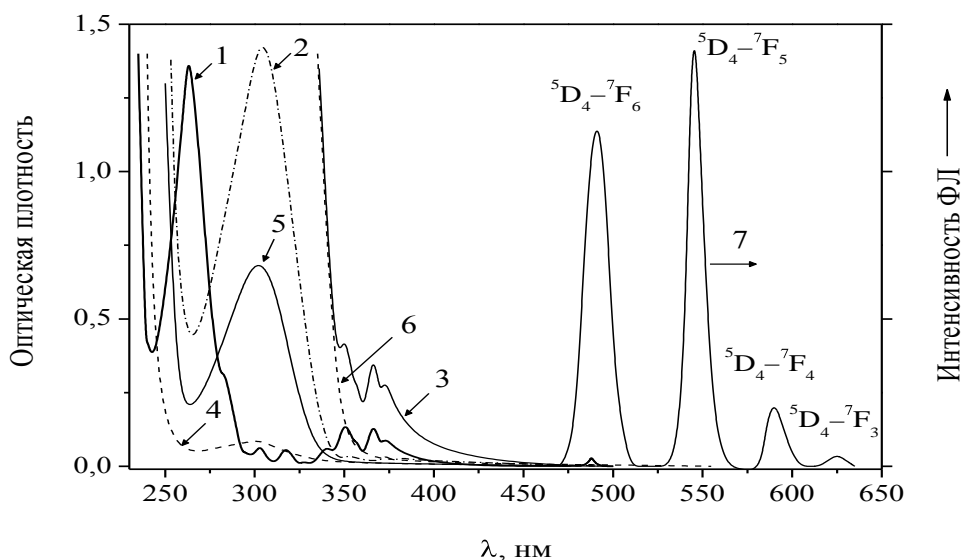


Рисунок 5 – Спектры поглощения водных растворов в кювете  $l = 1$  см: 1–  $[\text{TbCl}_3]=1$  М; 2 –  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3]=0.1$  М; 3– $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3]=1$  М; 4–  $[\text{NaNO}_3]=0.01$  М; 5–  $[\text{NaNO}_3]= 0.1$  М; 6– $[\text{NaNO}_3]=1$  М. Спектр ФЛ: 7–  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3] = 1$  М,  $\lambda_{\text{ex}}= 365$  нм,  $\Delta\lambda = 5$  нм. Температура всех растворов  $20$  °С

Надо отметить, начальное снижение интенсивности сонолюминесценции воды в присутствии  $\text{NO}_3^-$  легко объяснить тривиальным поглощением континуума в коротковолновой области спектра. Этот эффект с увеличением концентрации  $\text{NO}_3^-$  быстро достигает насыщения. Далее, повышение интенсивности континуума при достаточно высокой концентрации солей или неорганических кислот, независимо от механизма этого эффекта, является общим фактом. Интенсивность континуума растет с увеличением концентрации в

растворах щелочных и щелочноземельных металлов, ионов лантанидов, серной, соляной, азотной и фосфорной кислот [75,97]. Поэтому влияние  $\text{NaNO}_3$  на интенсивность континуума не представляет собой исключение. Однако его действие на МПСЛ  $\text{Tb}^{3+}$  прямо противоположно выявленной тенденции.

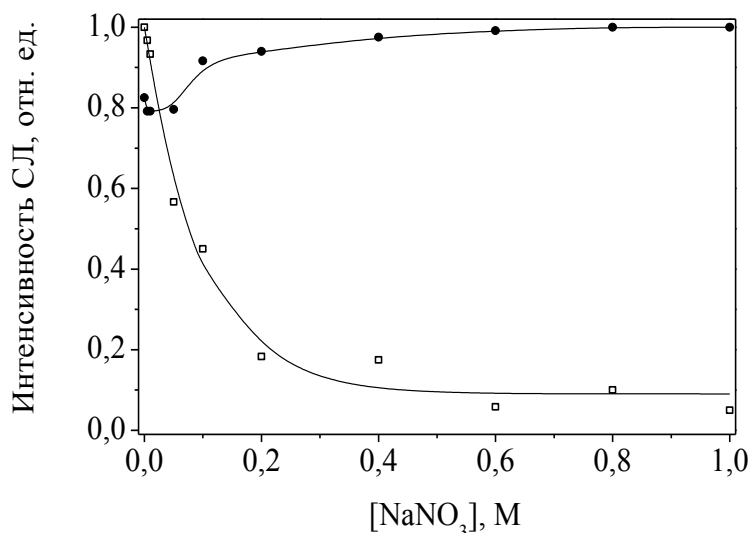


Рисунок 6 – Зависимость интенсивности МПСЛ в растворе 0.2 М  $\text{TbCl}_3$  от концентрации  $\text{NaNO}_3$ : в максимуме континуума воды  $\lambda = 400\text{-}410$  нм – (1), в максимуме  $\text{Tb}^{3+}$  490 нм – (2)

Как показано ранее [98], в водном растворе влияние  $\text{NO}_3^-$  на ФЛ  $\text{Tb}^{3+}$  зависит от длины волны возбуждения. При  $\lambda_{\text{ex}} < 350$  нм ФЛ 1 М  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ , в отличие от интенсивной ФЛ  $\text{TbCl}_3$ , сильно потушено. Данное тушение связано с поглощением возбуждающего света анионом  $\text{NO}_3^-$  в коротковолновой области спектра. При возбуждении в области 365 нм, или же в резонансную полосу 490 нм, интенсивности ФЛ в растворах нитрата и хлорида тербия очень близки, т.е. истинного тушения люминесценции акваиона тербия анионом  $\text{NO}_3^-$  нет.

Действительно, добавление  $\text{NaNO}_3$  «хч» в концентрации до 3 М к раствору 0.1 М  $\text{TbCl}_3$  не влияет на среднюю длительность ФЛ тербия  $\tau$  (420 мкс) при импульсном возбуждении ( $\lambda_{\text{ex}} = 337$  нм). Интенсивность же люминесценции в максимуме 545 нм, возбуждаемой в полосе 490 нм, при этом несколько возрастает, как и для раствора  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$  в сравнении с раствором  $\text{TbCl}_3$ .

Как известно, ион  $\text{NO}_2^-$ , который может содержаться в виде примеси  $\text{NaNO}_2$  в соли  $\text{NaNO}_3$ , представляет собой эффективный тушитель люминесценции тербия. Согласно работе [99], бимолекулярная константа скорости реакции тушения ФЛ этим ионом в растворе 0,1 М  $\text{TbCl}_3$  равна  $3.5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ . Оценка содержания  $\text{NO}_2^-$  в растворе 3 М  $\text{NaNO}_3$  «хч» по уравнению Штерна-Фольмера, с использованием этой константы и факта отсутствия тушения ФЛ (менее экспериментальной погрешности в 5 %), приводит к верхней границе для примеси иона нитрита  $3 \cdot 10^{-7}$  М. Таким образом, тушение МПСЛ  $\text{Tb}^{3+}$  в растворах  $\text{NaNO}_3$  до 1 М не может быть связано с изначальным наличием примеси иона нитрита<sup>3</sup>. Однако, как же объяснить тушение ионов  $^* \text{Tb}^{3+}$  при сонолизе водных растворов в присутствии ионов  $\text{NO}_3^-$ ?

В работе [100] наблюдали исчезновение характеристических максимумов и уменьшение  $\tau$   $^* \text{Tb}^{3+}$  при нагреве безводной смеси солей  $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3\text{--Tb}(\text{NO}_3)_3$ , в которой наблюдали люминесценцию  $\text{Tb}^{3+}$  при возбуждении светом 365 нм. Данный результат объяснили переносом электронной энергии из возбуждённого состояния  $^5\text{D}_3$  иона  $\text{Tb}^{3+}$  (расположенного выше люминесцентного состояния  $^5\text{D}_4$ ) на электронные состояния  $\text{NO}_3^-$  при увеличении температуры от 140 до 250 °С. Таким образом, это тушение, по мнению авторов, температурное и связано с заселением высоколежащих возбуждённых электронных уровней тербия в расплаве нитратных солей металлов. Подобное тушение люминесценции можно было бы допустить и в нашем случае, имея в виду возможность совместного нахождения  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{NO}_3^-$  в кавитационных пузырьках (после попадания внутрь по механизму инъекции нанок капель [83]) в связи с наличием в пузырьках высоких температур.

Для проверки действия данного механизма в водном растворе  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$  была рассмотрена возможная зависимость  $\tau$  иона  $^* \text{Tb}^{3+}$  от длины волны возбуждения: 490 нм – непосредственное возбуждение на уровень  $^5\text{D}_4$ , 337 нм – возбуждение в области уровня  $^5\text{D}_3$  (это уровни, связанные с переходами 4f-4f).

<sup>3</sup> В то же время, найдено, что при больших концентрациях и меньшей чистоте нитрата натрия, тушение ФЛ тербия, обусловленное, очевидно, наличием примеси  $\text{NaNO}_2$ , имеет место.

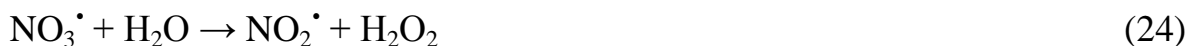
Как оказалось,  $\tau$  при этом остается неизменным:  $420 \pm 20$  мкс. Это свидетельствует об отсутствии значимого тушения, связанного с переносом энергии на уровни энергии иона  $\text{NO}_3^-$ .

На наш взгляд, более вероятное объяснение тушения МПСЛ тербия ионом нитрата заключается в образовании при сонолизе ионов  $\text{NO}_2^-$  [101,102]:



Известно динамическое тушение  $^* \text{Tb}^{3+}$  при взаимодействии с  $\text{NO}_2^-$ . Оно обусловлено электроно-обменным резонансным переносом энергии с состояния  $^5 \text{D}_4$  иона  $\text{Tb}^{3+}$  на триплетный уровень иона  $\text{NO}_2^-$ , что энергетически возможно [98]. Реализация этого канала тушения возможна и при сонолизе водных растворов тербия, содержащих анион  $\text{NO}_3^-$ . Образование тушителя люминесценции иона  $^* \text{Tb}^{3+}$  в растворах, содержащих  $\text{NO}_3^-$ , подтверждается снижением интенсивности ФЛ тербия в ходе сонолиза этих растворов (Рисунок 7). Данное тушение может быть связано именно с накоплением при сонолизе  $\text{NO}_2^-$ .

Тем не менее, процесс конверсии, записанный в самом общем виде (22), в водном растворе включает в себя несколько радикальных стадий [101, 102]:



Процесс накопления  $\text{NO}_2^-$  по данной схеме реакций при сонолизе довольно длителен, что видно из рисунка 7. Поэтому его наличие не позволяет объяснить наблюдаемое на опыте практически «мгновенное» (без периода накопления тушителя –  $\text{NO}_2^-$ , отсутствующего в экспериментальных условиях получения рисунка 6) тушение МПСЛ тербия ионом  $\text{NO}_3^-$ .

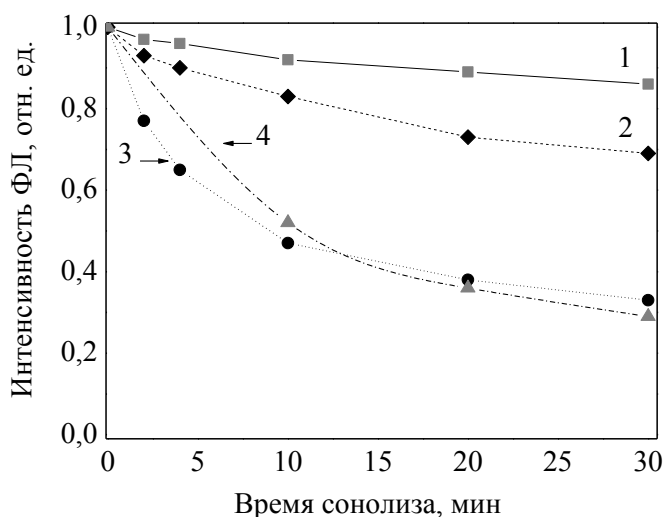


Рисунок 7 – Зависимость интенсивности ФЛ в полосе 545 нм водных растворов  $TbCl_3$  (0.2 М) от времени обработки ультразвуком в присутствии  $NaNO_3$ : 1-0.01 М; 2 – 0.1 М; 3.4 - 1 М. Растворы 1-3 насыщены воздухом, 4 – аргоном

Скорее всего, конверсия (22), имеющая следствием тушение ионов  $*Tb^{3+}$ , связана с воздействием высокой температуры на ионы  $NO_3^-$ , попадающие, как было отмечено выше, внутрь кавитационного пузырька, или окружающую его жидкую нагретую зону [101]. Как известно, для разложения нитрата натрия с образованием нитрита натрия и кислорода достаточно чуть более  $300\text{ }^\circ\text{C}$  [103]. В то же время, при этой температуре вполне возможно существование и люминесценция солей тербия в газовой фазе [104]. Таким образом, пиролиз по реакции (26), происходящий в ближней окрестности (внешней координационной сфере) акваиона тербия, где располагаются ионы  $NO_3^-$ , ведет к появлению в ней эффективного (по механизму безызлучательного переноса энергии) тушителя иона  $*Tb^{3+}$ . Вероятно именно совместное образование  $*Tb^{3+}$  и  $NO_2^-$  в реакционноспособной нагретой пузырьковой зоне (т.е. в пузырьках и прилегающих слоях раствора) на малом расстоянии друг от друга, предопределяет отмеченное выше «мгновенное» тушение, так как сам по себе процесс (26) не может быстро создать высокую концентрацию  $NO_2^-$  в объеме раствора.



где  $\xrightarrow{t}$  обозначает нагрев.

Как оказалось, насыщение растворов аргоном вместо воздуха улучшает условия регистрации МПСЛ тербия в присутствии  $\text{NO}_3^-$ . В работе китайских исследователей [90] обнаружена сонолюминесценция  $\text{Tb}^{3+}$  в водном растворе 0.15 М  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ , насыщенном аргоном. Ее интенсивность составляет примерно треть от интенсивности МПСЛ в таком же растворе  $\text{TbCl}_3$ . В то же время, аргон не подавляет, а улучшает конверсию нитрата в нитрит при сонолизе азотной кислоты [101], или, по крайней мере, не мешает ей в водном растворе (см. действие аргона на накопление тушителя по рисунку 7). Вряд ли аргон является и специфическим блокатором именно термической конверсии (26) непосредственно в пузырьках, где накапливается этот газ. Скорее всего, влияние аргона связано просто с общей интенсификацией процессов в пузырьках (увеличение температуры газа, увеличение интенсивности сонолюминесценции). Действительно, аргон усиливает сонолюминесценцию воды на порядок, а также в 1.7- 2 раза МПСЛ тербия в растворах  $\text{TbCl}_3$  [77]. Поэтому в растворах с не очень высокой концентрацией  $\text{NO}_3^-$  удастся уверенно зарегистрировать непотушенную его действием часть люминесценции иона  $\text{Tb}^{3+}$ , которая без аргона имеет интенсивность на уровне порога чувствительности регистрирующей аппаратуры.

Таким образом, тушение МПСЛ тербия сонохимически образованными ионами  $\text{NO}_2^-$  имеет место в реакционноспособных пузырьковых зонах. Оно будет существовать, конечно, и в объеме раствора, но в гораздо меньшей степени. Понятно, что тушение сонолюминесценции тербия должно иметь место и в растворах, не содержащих ионов  $\text{NO}_3^-$ , но с добавками  $\text{NO}_2^-$ .

Действительно, такое тушение существует (Рисунок 8). Это дополнительно подтверждает возможность реализации при сонолизе механизма преобразования  $\text{NO}_3^-$  в эффективный тушитель  $\text{NO}_2^-$ . Сюрпризом при этом явились разные зависимости для тушения МПСЛ и ФЛ в координатах уравнения Штерна-Фольмера (Рисунок 8, кривые 1 и 2). В этих экспериментах тушение ФЛ было изучено по влиянию тушителя на  $\tau$  люминесценции, измеренной при импульсном возбуждении. Тушение МПСЛ исследовалось по уменьшению интенсивности свечения ионов  $\text{Tb}^{3+}$  при 545 нм.

Как известно, при ФЛ в случае динамического тушения зависимости Штерна-Фольмера для длительностей люминесценции  $\tau$  и интенсивностей люминесценции  $I$  являются прямыми и совпадают. Из рисунка 8 видна близость этих зависимостей и при сопоставлении ФЛ с МПСЛ, но только при концентрациях тушителя  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  М. При дальнейшем повышении концентрации эффективности тушения МПСЛ заметно ниже, чем при ФЛ.

Объяснение этого эффекта связывается нами со специфическим характером не только возбуждения, но и дезактивации тербия при сонолюминесценции, а именно, с наличием стадии дезактивации непосредственно в кавитационных пузырьках, а не только в объеме раствора, как это имеет место при ФЛ. Впервые подобный эффект был предложен при исследовании изотопного эффекта при МПСЛ [76]. В связи с этим, было проведено моделирование кривой тушения в координатах уравнения Штерна-Фольмера  $I_0/I = f([\text{NO}_2^-])$  с использованием предложенной в [76] модели гетерогенного высвечивания, а именно, двухэкспоненциального затухания люминесценции ионов  $\text{Tb}^{3+}$  (Рисунок 9).

Интенсивность вспышки сонолюминесценции, возникающей в пузырьке, согласно модели [76], затухает от начального значения  $I_0$  (не путать с  $I_0$  в уравнении Штерна-Фольмера) до  $I_0'$  в момент времени  $t_b$  (время жизни возбужденных ионов в пузырьке). Это первая стадия дезактивации в газовой фазе, с характерным временем жизни  $\tau_g$ . На границе раздела газ-жидкость возможна мгновенная дезактивация возбужденных ионов и падение интенсивности до значения  $\chi I_0'$  ( $\chi$  - коэффициент «выживания» возбужденных ионов при переходе границы газ/жидкость). На второй стадии происходит дезактивация в жидкости со временем жизни  $\tau_l$ . Если придать начальной интенсивности вспышки значение  $I_0 = 1$ , то для подсчета суммарной интенсивности свечения за вспышку сонолюминесценции получим простую формулу [76]:

$$I = \tau_g - (\tau_g - \chi \tau_l) \exp(-t_b/\tau_g)$$

Полагаем в первом приближении общую интенсивность МПСЛ пропорциональной интенсивности единичной вспышки, следовательно, для



расчета зависимости Штерна-Фольмера при сонолюминесценции нужно знать лишь значения параметров, входящих в данную формулу при отсутствии (интенсивность  $I_0$  на графиках рисунка 8) и наличии в растворе тушителя (текущая интенсивность  $I$  при данной концентрации тушителя).

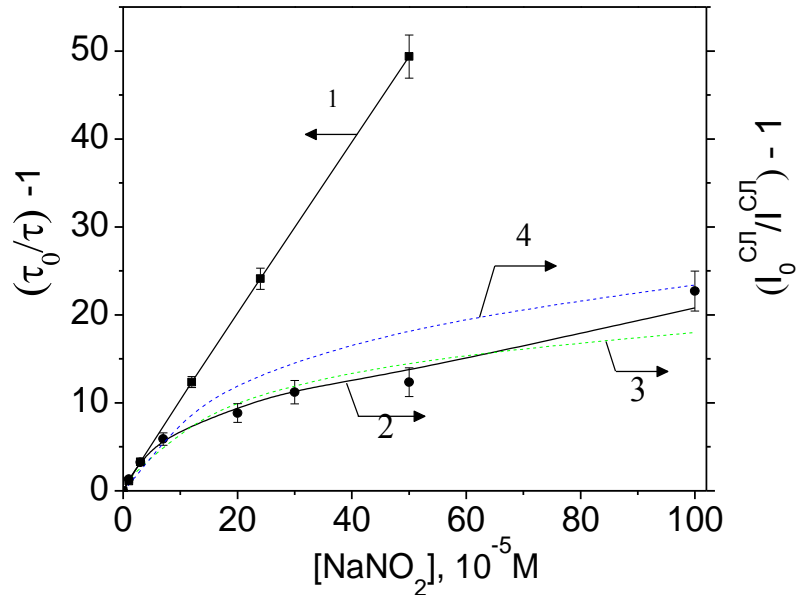


Рисунок 8 – Тушение ФЛ – (1) и МПСЛ – (2) в водном растворе 0.1 М  $TbCl_3$  в присутствии  $NaNO_2$ . 3, 4 – расчетные кривые тушения при  $t_b = 20$  и 15 мкс соответственно

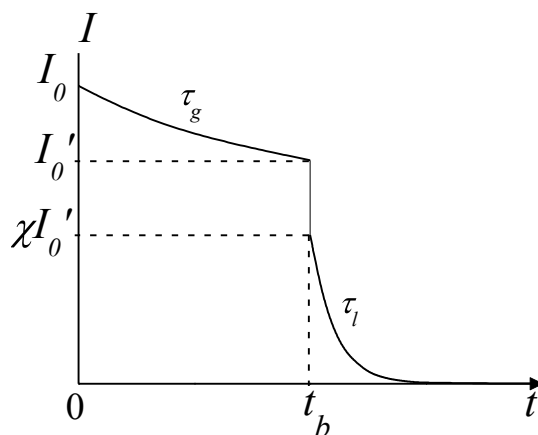


Рисунок 9 – Кинетика затухания интенсивности вспышки сонолюминесценции, возникающей и продолжающейся в кавитационном пузырьке до момента  $t_b$ , затем в жидкости – после  $t_b$

Параметр времени жизни ( $\tau_g$ ) в газовой фазе или в жидкости ( $\tau_l$ ) рассчитывали по общей формуле:

$$\tau = 1 / (k_e + k_{nr} + k_q \eta [NaNO_2]),$$

где, в соответствии с основными допущениями модели по [76], константу скорости излучательной дезактивации  $k_e$  для ионов  $*Tb^{3+}$  полагали одинаковой для газовой фазы и жидкости и равной  $200 \text{ с}^{-1}$ , константу скорости безызлучательной дезактивации  $k_{nr}$  в воде –  $2300 \text{ с}^{-1}$ , в газовой фазе (пар  $H_2O$ ) –  $23 \text{ с}^{-1}$ . Константу скорости  $k_q$  бимолекулярного тушения ионов  $*Tb^{3+}$  ионами  $NO_2^-$  определили из наклона прямой 1 рисунок 8 для тушения ФЛ равной  $2.5 \cdot 10^8 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  и полагали ее одинаковой для газовой и жидкой фазы. Коэффициент  $\eta$  полагали равным 1 для воды и 0.01 для газовой фазы («разбавление» тушителя при переходе из жидкости в пузырек). Для коэффициента «выживания» было принято значение  $\chi = 1$ . Время  $t_b$  варьировалось от 50 до 10 мкс с шагом 5 мкс. Расчеты по описанной модели показали возможность аппроксимации с ее помощью экспериментальных данных по тушению МПСЛ тербия. На рисунке 8 показаны расчетные кривые 3 и 4 для значений  $t_b$  равных 20 и 15 мкс, удовлетворительно описывающие приведенную экспериментальную кривую 2 тушения.

Таким образом, наиболее вероятным механизмом тушения МПСЛ тербия в водных растворах в присутствии  $NO_3^-$  является образование при сонолизе эффективного тушителя люминесценции – ионов  $NO_2^-$ . Генерация  $NO_2^-$  происходит, вероятнее всего, вследствие термической конверсии  $NO_3^- \xrightarrow{t} NO_2^- + O$  в кавитационных пузырьках и окружающих их жидких реакционноспособных зонах, в непосредственном координационном окружении  $Tb^{3+}$ .

### 3.1.2 Тушение сонолюминесценции иона Tb(III) диметилсульфоксидом и диоксидом серы

Как отмечалось ранее в литературном обзоре и разделе 3.1.1, в работах [75, 76, 78] впервые обнаружены полосы f-f ионов лантанидов ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ ) в спектрах МПСЛ водных растворов  $\text{LnCl}_3$ , и предложен специфический (внутрипузырьковый) механизм возбуждения этих ионов при сонолизе. Согласно данному механизму, ионы  $\text{Ln}^{3+}$  попадают из раствора в объем пузырьков и переходят в электронно-возбужденное состояние вследствие неупругих столкновений с горячими частицами газа. Свидетельством в пользу этого механизма стал аномально низкий изотопный эффект (увеличение интенсивности МПСЛ иона  $\text{Tb}^{3+}$  всего лишь в 4 раза при полном дейтерировании растворителя [76]). При этом для случая фотолюминесценции (ФЛ) замена  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{D}_2\text{O}$  приводит к росту интенсивности люминесценции тербия примерно в 10 раз [105].

Уменьшение изотопного эффекта при МПСЛ по сравнению с ФЛ, имеющей место в гомогенном растворе, достаточно просто объясняется наличием при МПСЛ двух стадий дезактивации возбужденных ионов – в газе и в жидкости. В самом деле, f-f ионы лантанидов имеют долгоживущие возбужденные состояния (например, 400 мкс для акваиона  $\text{Tb}^{3+*}$ ). Поэтому эти ионы, несомненно, частично переходят из пузырьков в объем раствора вследствие схлопывания пузырьков, или диффузии за время жизни возбужденного состояния иона (см. также раздел 3.1.1). При этом соотношение констант скоростей излучательной и безызлучательной дезактивации возбужденных ионов в газовой фазе и в растворе разное. Это влияет на суммарную величину изотопного эффекта.

Известно, что добавление в водные растворы трехвалентного тербия диметилсульфоксида (ДМСО) ведет к росту интенсивности ФЛ, вызванному заменой молекул воды в координационной сфере центрального иона аквакомплекса на молекулы ДМСО [106]. Это ведет к увеличению времени жизни ионов  $\text{Tb}^{3+*}$  ( $\tau$ ) и квантового выхода ФЛ, так как уменьшается эффективность безызлучательной дезактивации, обусловленной разменом энергии «большого»

электронного кванта возбужденного состояния иона  $Tb^{3+}$  на «мелкие» кванты колебаний ОН групп, окружающих ион молекул воды. Можно было ожидать, что из-за влияния на жидкофазную стадию дезактивации ионов  $Tb^{3+*}$ , добавление ДМСО в водные растворы  $TbCl_3$ , как и дейтерирование, должно увеличить (но меньше, чем при ФЛ) интенсивность характеристического излучения  $Tb^{3+}$  в спектрах МПСЛ. Этот факт мог стать дополнительным аргументом в пользу механизма внутрипузырькового возбуждения f-f ионов лантанидов при МПСЛ. В связи с этим было проведено сопоставительное изучение влияния добавок ДМСО на ФЛ и МПСЛ водных растворов хлорида тербия.

На рисунке 10 представлены полученные зависимости интенсивности ФЛ ( $I_{ФЛ}$ ) в максимуме 546 нм и  $\tau$  для раствора 0,1 М  $TbCl_3$  от содержания ДМСО в смеси вода-диметилсульфоксид. Как видно из этого рисунка, интенсивность ФЛ и время жизни ионов  $Tb^{3+*}$  монотонно растут при увеличении концентрации ДМСО.

При полной замене растворителя с  $H_2O$  на ДМСО  $I_{ФЛ}$  увеличивается в 14 раз, а  $\tau$  примерно в 3.5 раза. На первый взгляд, можно было ожидать аналогичного влияния ДМСО и на МПСЛ тербия. Установлено, однако, что добавки ДМСО не активируют, а тушат МПСЛ тербия (Рисунки 11,12).

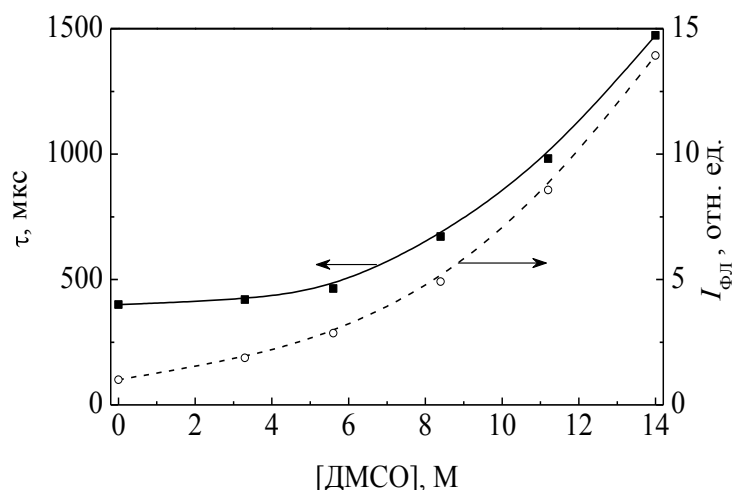


Рисунок 10 – Влияние диметилсульфоксида на интенсивность (на длине волны  $\lambda = 546$  нм при возбуждении стационарным светом  $\lambda_{ex} = 365$  нм) и среднюю длительность ФЛ ( $\lambda_{ex} = 337$  нм, импульс – 10 нс) для раствора хлорида тербия 0.1 М в смеси вода-диметилсульфоксид

Спектр МПСЛ раствора хлорида тербия в воде содержит континуум растворителя, обусловленный свечением возбужденных продуктов сонолиза воды, и наиболее интенсивные характеристические максимумы люминесценции  $Tb^{3+*}$  при 488 и 545 нм. Насыщение раствора аргоном приводит к значительному увеличению (до 10 раз) интенсивности континуума, а так же к появлению дополнительной линии при 310 нм, обусловленной люминесценцией возбужденных ОН радикалов, выход которых растет [109] при насыщении растворов, подвергаемых сонолизу, инертными газами. Интенсивность максимумов иона тербия в водном растворе увеличивается при насыщении аргоном незначительно, примерно в 2-3 раза. Увеличение доли ДМСО в насыщенных воздухом растворах приводит, во-первых, к увеличению интенсивности континуума с максимумом при 425 нм, во-вторых, к снижению интенсивности полос тербия, и, при концентрациях ДМСО выше 10 М, максимумы тербия при 488 и 545 нм подавляются полностью.

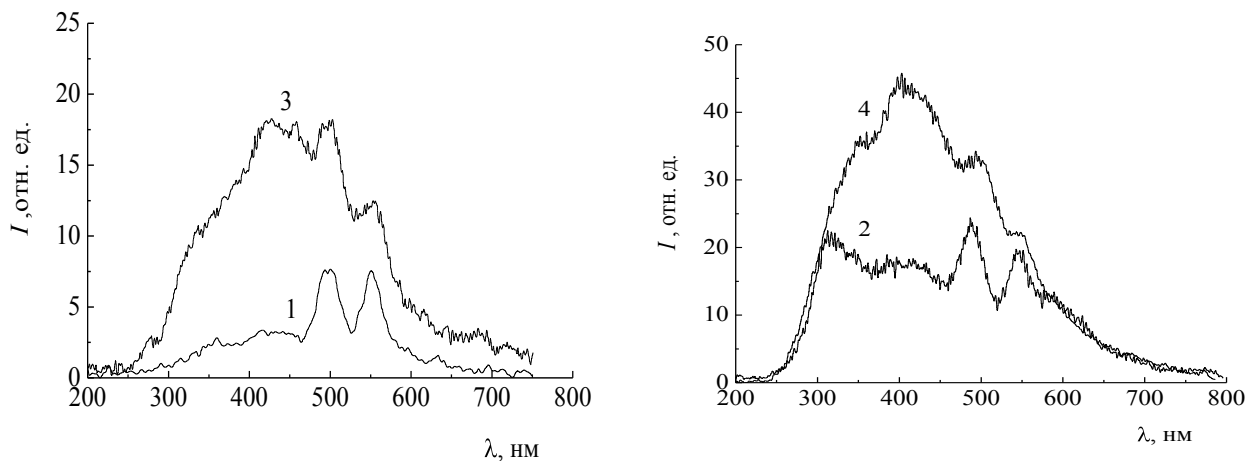


Рисунок 11 – Спектры МПСЛ растворов 0.4 М  $TbCl_3$ , насыщенных воздухом (1, 3) и аргоном (2, 4), при содержании ДМСО в смеси вода-диметилсульфоксид 0 (1, 2) и 6 (3, 4) М

В растворах, насыщенных аргоном, с ростом концентрации ДМСО происходят аналогичные изменения, кроме того, наблюдается снижение интенсивности линии ОН-радикала, и при  $[ДМСО]=10$  М данная линия

становится неразличимой на фоне континуума. Интенсивность континуума МПСЛ растворителя, на фоне которого наблюдаются максимумы  $Tb^{3+}$  и ОН-радикала, как при насыщении воздухом, так и при насыщении аргоном, монотонно растет с увеличением содержания ДМСО в растворах. При полной замене воды на ДМСО интенсивность континуума СЛ увеличивается в 7 раз, а при насыщении растворов аргоном — еще в 3 раза.

Таким образом, предположение об активирующем действии ДМСО на МПСЛ ионов  $Tb^{3+}$  не оправдалось. Изменения физических свойств растворов с ростом концентрации ДМСО (вязкость, плотность) незначительны и, согласно общепринятой тепловой модели МПСЛ [109], не должны были приводить к снижению интенсивности МПСЛ тербия. Следует отметить, что ДМСО обладает гораздо меньшим давлением насыщенных паров (0.7 мбар при 25 °С) по сравнению с водой (32 бар при 25 °С), и с ростом концентрации ДМСО общее давление паров в кавитационных пузырьках уменьшается. Это должно способствовать достижению более высоких значений температуры и давления при коллапсе пузырьков и, как следствие, — увеличению выхода возбужденных продуктов сонолиза. Вероятно, этим отчасти объясняется увеличение интенсивности континуума МПСЛ при повышении концентрации ДМСО.

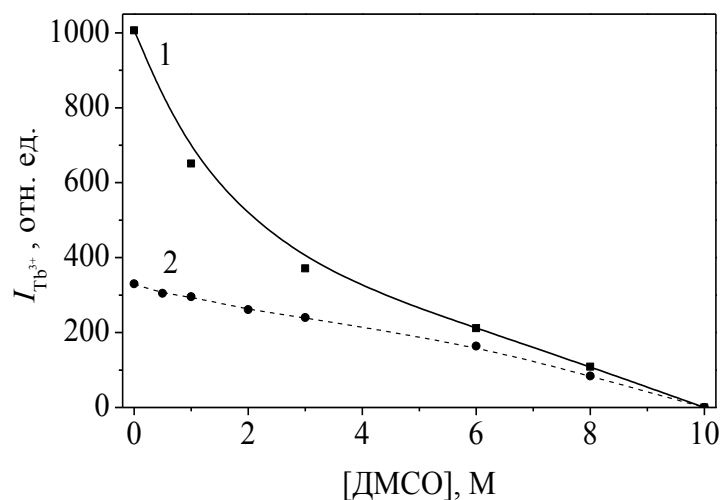


Рисунок 12 – Зависимости интенсивности МПСЛ тербия при 545 нм в растворах 0.4 М  $TbCl_3$ , насыщенных аргоном (1) и воздухом (2), от содержания ДМСО в смеси вода-диметилсульфоксид

В работе [110], где детально изучены химические превращения в смесях вода-диметилсульфоксид при сонолизе, сделан вывод о том, что основными продуктами сонолиза при малых концентрациях ДМСО являются ОН-радикалы и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , а при более высоких концентрациях  $-\text{SO}_2$ , а также S и  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ .

Образование этих продуктов описано следующей схемой реакций [110]:



Образование при сонолизе содержащих ДМСО водных растворов диоксида серы, известного активатора МПСЛ воды [35], является, видимо, ещё одним фактором, способствующим росту интенсивности континуума МПСЛ. В работе [35] показано, что в водном растворе с концентрацией  $\text{SO}_2 = 0.02$  М интенсивность МПСЛ в 55 раз превышает интенсивность МПСЛ воды, и это связано с эффективным проникновением в кавитационные полости летучих молекул  $\text{SO}_2$ , обладающих высокими квантовыми выходами флуоресценции и фосфоресценции в газовой фазе ( $\varphi_s \approx 1$ ,  $\varphi_T \approx 0.1$ ) [111]. Генерация возбужденных молекул диоксида серы может происходить в кавитационных пузырьках как при неупругих соударениях с горячими частицами, обладающими высокой кинетической энергией, так и при передаче энергии от возбужденных частиц  $\text{OH}^*$  и  $\text{H}_2\text{O}^*$ .

Молекула  $\text{SO}_2$  также известна как тушитель люминесценции ионов лантанидов [112], поэтому тушение ионов  $\text{Tb}^{3+*}$  этим продуктом сонолиза ДМСО является наиболее вероятной причиной снижения интенсивности МПСЛ тербия с ростом концентрации ДМСО. Процессы тушения возбужденных состояний  $\text{Tb}^{3+*}$  (и  $\text{OH}^*$ ) вероятно происходят в кавитационных пузырьках. Благодаря хорошей растворимости в воде,  $\text{SO}_2$  может тушить возбужденные ионы тербия также и в

жидкой фазе. Для проверки этих предположений было исследовано влияние диоксида серы на ФЛ и МПСЛ иона тербия в водных растворах.

С увеличением концентрации  $\text{SO}_2$  от 0 до 0.12 М среднее время жизни  $\text{Tb}^{3+*}$  при ФЛ сокращается с 400 до 60 мкс. Действие на МПСЛ тербия гораздо сильнее – полное тушение при концентрации  $\text{SO}_2$  0.012 М (Рисунок 13). Полученные экспериментально бимолекулярные константы скорости тушения для ФЛ и МПСЛ равны  $4.6 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  и  $7 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ , соответственно. Ясно, что в случае МПСЛ речь может идти только о некотором эффективном значении константы, определенной из наклона прямой уравнения Штерна-Фольмера  $I_0/I = 1 + k \cdot \tau_0 \cdot [\text{SO}_2]$ , так как время жизни возбужденных ионов тербия в отсутствие тушителя  $\tau_0$ , использованное при вычислении константы скорости тушения, может строго применяться только в случае люминесценции в растворе. Наблюдаемое же свечение может излучаться ионами тербия, как в газовой фазе пузырьков, так и в жидкости, причем  $\tau_0$  в газовой фазе выше, и составляет порядка 4.5 мс [113]. Тем не менее, полученный результат – возрастание скорости реакции тушения при МПСЛ более чем на порядок величины по сравнению с ФЛ, на наш взгляд, свидетельствует о высокой эффективности тушения возбужденных ионов тербия в кавитационных пузырьках, где они преимущественно образуются при МПСЛ [75, 76]. Следует отметить, что длительная обработка (1 час) растворов  $\text{TbCl}_3$  в ДМСО ультразвуком не приводит к снижению интенсивности ФЛ иона тербия, так как концентрация продукта сонолиза  $\text{SO}_2$  в объеме раствора, видимо, не достаточна для тушения люминесценции тербия. Концентрация диоксида серы в пузырьках должна быть больше, чем средняя концентрация в растворе. Следовательно, тушение диоксидом серы возбужденных ионов тербия происходит преимущественно в газовой фазе пузырьков, несмотря на возможность тушения и в растворе.

Исходя из полученных результатов, картину МПСЛ ионов тербия в смесях вода-ДМСО можно представить, обратившись к ранее приведенному в разделе 3.1.1 (Рисунок 9). На этом рисунке схематически изображена кинетика высвечивания соновозбужденных ионов тербия, в соответствии с предложенной



ранее моделью двухэкспоненциального высвечивания в гетерогенной пузырьковой среде [76]. На первом этапе – от 0 до  $t_b$  – время жизни пузырька до окончательного исчезновения, происходит экспоненциальное высвечивание с характерным для газовой фазы растворителя временем жизни  $\tau_g$ . При переходе в жидкую фазу (через границу поверхности «газ-жидкость»), возможно резкое тушение – скачок интенсивности, затем идет этап экспоненциального высвечивания с характерным для жидкой фазы растворителя временем жизни  $\tau_{liq}$ . В случае замены растворителя с  $H_2O$  на ДМСО следовало, как ранее отмечалось, ожидать увеличения  $\tau_{liq}$ , а также, благодаря уменьшению давления паров в пузырьках и, следовательно, снижению вероятности динамического тушения возбужденных частиц молекулами растворителя, некоторого увеличения  $\tau_g$ . Суммарное действие этих эффектов должно было привести к росту интенсивности МПСЛ тербия с увеличением концентрации ДМСО. Однако, эффективное тушение в газовой фазе возбужденных ионов  $Tb^{3+*}$  молекулами  $SO_2$  – продукта сонолиза ДМСО, перекрывает эти эффекты и на деле имеет место снижение интенсивности МПСЛ тербия.

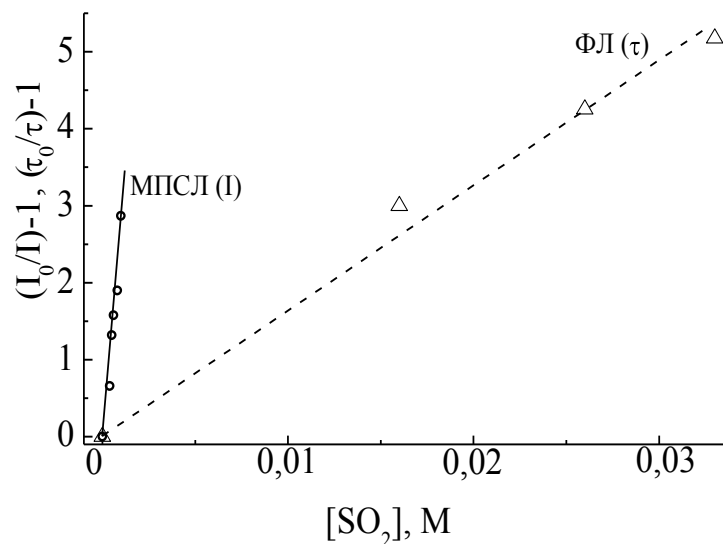


Рисунок 13 – Тушение интенсивности МПСЛ и длительности ФЛ иона  $Tb^{3+}$  в водном растворе хлорида тербия в координатах уравнения Штерна-Фольмера

Таким образом, обнаружено аномальное тушение сонолюминесценции ионов  $Tb^{3+}$  диметилсульфоксидом – известным активатором фотолюминесценции этих ионов. Данный эффект объясняется тушащим действием диоксида серы, возникающего при сонолизе диметилсульфоксида, на ионы  $Tb^{3+}$  в кавитационных пузырьках.

### **3.1.3 Температурное тушение сонолюминесценции иона Tb(III) в водном растворе**

Среди различных факторов, влияющих на интенсивность люминесценции различных люминофоров в жидкостях, одним из важнейших является температура жидкости. Как правило, с увеличением температуры имеет место уменьшение интенсивности люминесценции (температурное тушение) люминофоров, возбуждаемых различными способами, хотя имеются и исключения из этого правила. Например, хемилюминесценция карбонильных продуктов разложения пероксидов, в частности 1,2-диоксетанов, может усиливаться с ростом температуры [114]. Однако для явления сонолюминесценции это правило в целом подтверждается. Несмотря на то, что свечение при сонолизе имеет источником его активации температурный разогрев газового содержимого кавитационных пузырьков, влияние температуры окружающей пузырьки жидкости на интенсивность сонолюминесценции вполне подчиняется общему правилу тушения люминесценции с увеличением температуры [1]. Тем не менее, специфический характер процессов образования и дезактивации возбужденных состояний (особенно долгоживущих) в гетерогенной пузырьковой среде предопределяет некоторые особенности реализации этого правила. С целью их выявления было изучено влияние температуры на МПСЛ иона Tb(III) в водном растворе  $TbCl_3$  в атмосфере воздуха.

С целью учета различных факторов, влияющих на интенсивность МПСЛ тербия при изменении температуры, было проведено сравнительное изучение не только сонолюминесценции, но и поглощения и ФЛ иона  $Tb^{3+}$ , а также

сонолюминесценции раствора  $GdCl_3$ . Рисунок 14 иллюстрирует процедуру корректировки температурной зависимости интенсивности МПСЛ тербия.

Регистрация свечения при сонолизе не только растворов тербия, но и гадолиния необходима для правильного учета фоновой МПСЛ растворителя при 546 нм (область максимума излучательного перехода  $^5D_4 - ^7F_5$  иона  $Tb^{3+}$ ). Характеристическая люминесценция ионов  $Ln^{3+}$  наблюдается в спектрах МПСЛ на фоне континуума растворителя (Рисунок 15), интенсивность которого зависит от концентрации  $LnCl_3$  и растет с увеличением плотности и вязкости раствора, а также зависит от температуры [35, 78]. Так как  $Gd^{3+}$  не имеет излучательных переходов в области ФЛ  $Tb^{3+}$ , то хлорид гадолиния (гадолиний ближайший к тербию по атомному весу элемент) наиболее подходит для учета фона растворителя при изучении МПСЛ в растворах хлорида тербия. Обсуждаемая далее температурная зависимость интенсивности МПСЛ тербия является показанной на рисунке 14 разностной кривой.

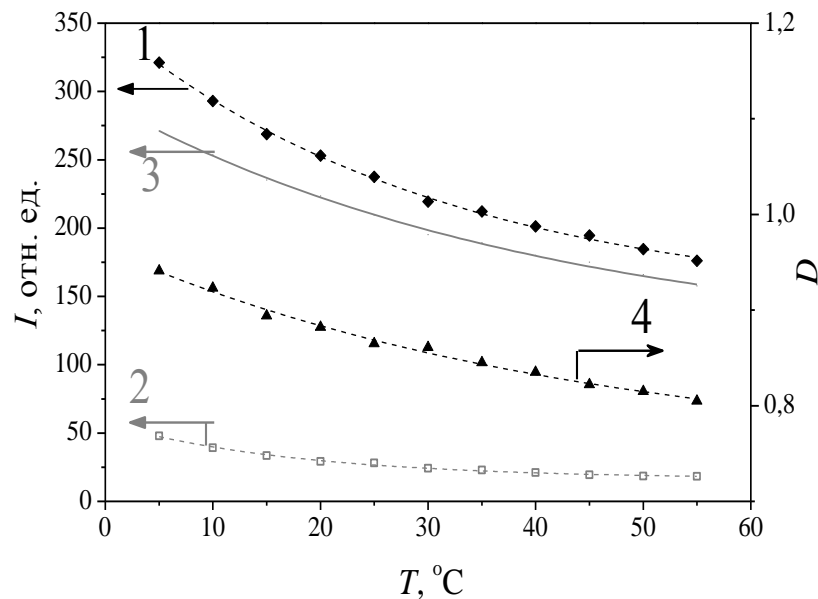


Рисунок 14 – Зависимости интенсивности МПСЛ растворов 0.5 М хлорида тербия – 1 и гадолиния – 2 от температуры, соответствующая разностная кривая – 3. МПСЛ регистрировалась на установке для измерения слабых свечений (ФЭУ-39, интерференционный фильтр 546 нм) при сонолизе с помощью процессора Ultrasonic -100 (AceGlass) на частоте 20 кГц и акустической мощности 25 Вт. Зависимость оптической плотности (D) раствора  $TbCl_3$  0.2 М от температуры при  $\lambda=264$  нм в кювете  $l = 5$  см (спектрофотометр Спекорд М40) – 4

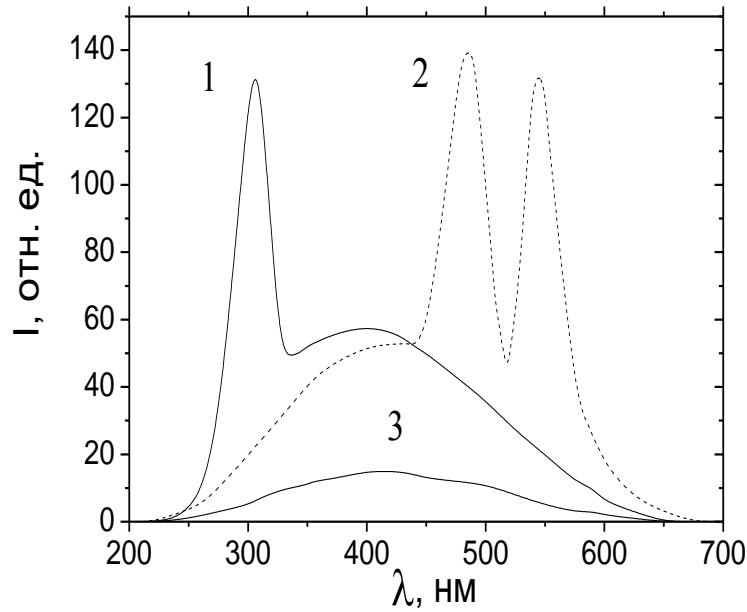


Рисунок 15 – Спектры МПСЛ водных растворов 1 М хлоридов гадолиния – 1 и тербия – 2, воды – 3 [9, 10]

Приведена также температурная зависимость оптической плотности раствора тербия на длине волны 264 нм, использованной для возбуждения ФЛ (Рисунок 14). Оценки возможных изменений оптической плотности раствора, связанных с тепловым расширением и уменьшением при этом концентрации тербия, показали их незначительность. Таким образом, приведенный график оптической плотности показывает действительное изменение с температурой интенсивности возбуждающих ион  $Tb^{3+}$  электронных переходов, которое влияет на эффективность поглощения стационарного потока возбуждающего излучения и, соответственно, на интенсивность ФЛ (Рисунок 14). Как видно из рисунка, при повышении температуры от 5 до 55 °С, поток поглощаемого тербием возбуждающего излучения уменьшается примерно на 14 %. Оказалось, что интенсивность ФЛ уменьшается при этом на гораздо большую величину – до 73 % от исходного значения (Рисунок 16, зависимость ФЛ<sup>1</sup>). Следовательно, существует температурное тушение возбужденных ионов  $Tb^{3+}$  ( $Tb^{3+*}$ ) в водном растворе, ведущее к уменьшению квантового выхода ФЛ с ростом температуры. Это тушение, по-видимому, связано с повышением эффективности размена электронной энергии возбужденного люминесцентного состояния  $^5D_4$  иона  $Tb^{3+}$

на обертона колебаний связей ОН молекул воды, входящих в первую координационную сферу акваиона [105].

В физической химии температурные зависимости различных процессов, обусловленных изменениями с температурой скоростей химических реакций, описываемых уравнением Аррениуса, характеризуют с помощью энергий активации ( $E_a$ ) соответствующих процессов.

Оказалось, что эффективная энергия активации для зависимости ФЛ<sup>2</sup> (Рисунок 16), оцененная по модифицированному для интенсивностей люминесценции уравнению Аррениуса  $I=I_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$ , имеет значение  $E_a = -2.9$  кДж/моль. В то же время для МПСЛ тербия (Рисунок 16)  $E_a = -8.8$  кДж/моль, для МПСЛ воды  $E_a = -14.7$  кДж/моль. Полученные результаты подтверждают заключение [75,78,79,115] о том, что МПСЛ тербия не может быть сонофотолюминесценцией (переизлучением свечения пузырьков), а связана с возбуждением иона лантанида непосредственно в кавитационных пузырьках. Действительно, при справедливости механизма переизлучения, для интенсивности МПСЛ тербия следовало ожидать значения энергии активации больше, чем  $E_a$  для МПСЛ воды, на величину  $E_a$  для зависимости ФЛ<sup>1</sup>.

Очевидно, промежуточное значение  $E_a$  для МПСЛ тербия между величинами  $E_a$  для МПСЛ воды и ФЛ тербия объясняется в рамках изложенного ранее в литературном обзоре и разделах 3.1.1 и 3.1.2 механизма внутрипузырькового возбуждения и двухстадийной дезактивации ионов Tb<sup>3+\*</sup>. В самом деле, если бы выход образования Tb<sup>3+\*</sup> не зависел от температуры, т. е. не был связан с процессами, происходящими в пузырьках, а все ионы Tb<sup>3+\*</sup> существовали только в растворе, то энергия активации МПСЛ тербия совпала бы с  $E_a$  для зависимости ФЛ<sup>2</sup>. Однако интенсивность МПСЛ тербия уменьшается при росте температуры быстрее, чем интенсивность ФЛ. Данный факт можно связать с наличием стадии возбуждения и дезактивации ионов Tb<sup>3+\*</sup> в газовой фазе пузырьков. На нее, судя по МПСЛ воды, температура жидкости действует гораздо сильнее, чем на ФЛ тербия в растворе. В силу достаточно большого значения времени жизни, часть ионов Tb<sup>3+\*</sup>, в результате диффузии или схлопывания

пузырьков, попадает в объем раствора, где температурное тушение менее выражено, чем в газовой фазе. Вследствие этого, для наблюдаемого суммарного (газовая плюс жидкостная стадии) эффекта тушения интенсивности МПСЛ тербия характерно промежуточное значение  $E_a$ .

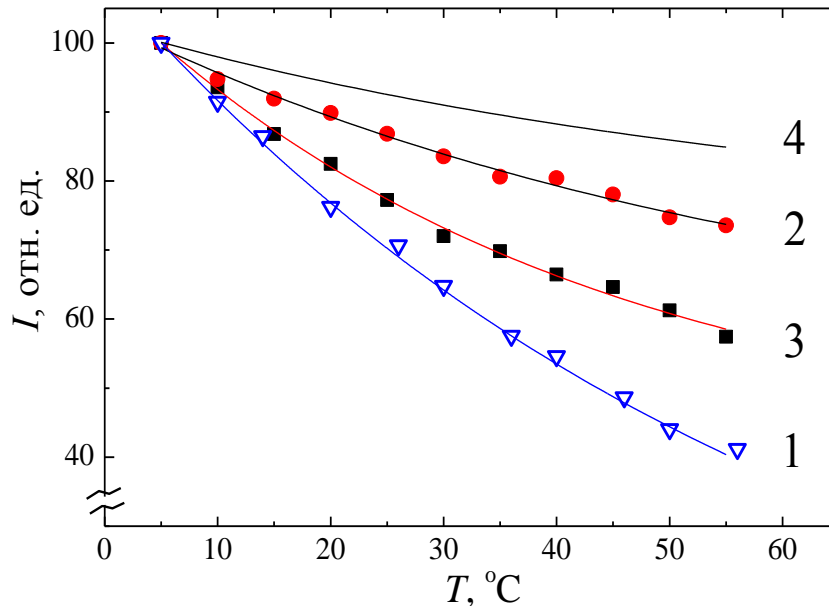


Рисунок 16 – Нормированные температурные зависимости интенсивности МПСЛ воды – 1, ФЛ<sup>1</sup> – 2 и МПСЛ – 3 иона Tb<sup>3+</sup> в водных растворах хлорида тербия 0.1 и 0.5 М соответственно. Приведены зависимости интегральной интенсивности МПСЛ воды и интенсивности МПСЛ и ФЛ тербия при  $\lambda_{\max} = 546$  нм. ФЛ<sup>1</sup> – экспериментальная зависимость, полученная для  $\lambda_{\text{ex}} = 264$  нм. 4 – ФЛ<sup>2</sup>, зависимость, полученная из ФЛ<sup>1</sup> введением поправок на изменение поглощения возбуждающего света по данным рисунка 14. ФЛ регистрировалась при помощи спектрофлуориметра на базе монохроматора МДР-23

Кроме того, существуют и другие факторы, уменьшающие значение  $E_a$  для МПСЛ тербия по сравнению с  $E_a$  для МПСЛ воды. Известно, что в рамках тепловой теории снижение интенсивности МПСЛ в жидкостях при повышении их температуры объясняют, главным образом, уменьшением степени сжатия газопаровой смеси в кавитационных пузырьках вследствие повышения давления насыщенного пара жидкости. Это ведет к росту массы газа в пузырьках,

уменьшению максимально достижимой температуры и давления, а также выхода возбужденных продуктов сонолиза [1]. Для возбуждения  $Tb^{3+}$  требуется меньше энергии ( $\sim 2.5$  eV), чем для возбуждения основного газофазного эмиттера МПСЛ в воде - ОН ( $\sim 4.4$  eV, а с учетом образования  $OH^*$  при диссоциации молекул  $H_2O^*$  еще больше  $\sim 7-10$  eV). Поэтому, ионы  $Tb^{3+}$  должны быть менее «чувствительны» (относительно возможности возбуждения) к снижению максимальной температуры в пузырьках, соответственно, к температуре жидкости, чем радикалы ОН. Действительно, эксперименты показали меньшее влияние насыщения растворов аргоном, приводящего, как и понижение температуры жидкости, к повышению степени сжатия газа в пузырьках, на интенсивность МПСЛ тербия, по сравнению с влиянием на интенсивность МПСЛ воды [115]. Отметим, что фактором, уменьшающим  $E_a$  тушения МПСЛ, возможно, является также вероятное увеличение количества ионов  $Tb^{3+}$ , попадающих из раствора в пузырьки при увеличении температуры раствора из-за усиления испарения.

Таким образом, полученные результаты поддерживают ранее сделанные в [75,115] выводы о механизме МПСЛ ионов лантанидов. Обнаруженное снижение интенсивности МПСЛ тербия при увеличении температуры раствора является комплексным эффектом, обусловленным сложением двух основных действующих факторов: уменьшения выхода образования и люминесценции возбужденных ионов  $Tb^{3+}$  в пузырьках, а также температурного тушения части возбужденных ионов, попадающих из пузырьков в объем раствора.

### **3.2 Механизмы активации и тушения много- и однопузырьковой сонохемилюминесценции ионов $Ru(bpy)_3^{2+}$ и $Ru(bpy)_3^{3+}$ в водных растворах**

С момента обнаружения сонолюминесценции (СЛ) воды в 1934 г. к настоящему времени выполнено громадное число работ, посвященных изучению механизмов в основном пузырьковой СЛ<sup>4</sup>, т.е. собственного свечения

---

<sup>4</sup>Говоря о явлении излучения света в жидкости под действием ультразвука часто употребляют краткий термин сонолюминесценция, который обобщает все виды свечения, инициируемого

кавитационных пузырьков [3]. Изучение же механизмов сонохемилюминесценции (СХЛ), т.е. свечения в объеме жидкости, инициируемого реакциями продуктов пузырькового сонолиза [3], велось не очень интенсивно. Известно несколько работ по СХЛ в неводных системах [116-120]. Для водных растворов, кроме одного сообщения о СХЛ хелатного комплекса трехвалентного тербия [74], исследования были ограничены небольшим числом работ по СХЛ люминола [3, 121-126]. Между тем, сравнение интенсивностей пузырьковой СЛ и СХЛ воды доказывает, что СХЛ более эффективный способ механо-фотонного преобразования энергии. К тому же именно СХЛ имеет перспективы аналитических применений [127].

Данная глава посвящена исследованию механизмов активации и тушения найденного нами нового (в дополнение к люминолу) примера яркой СХЛ соединений металлов. Хемилюминесцентная природа сонохимически генерируемого свечения в водных растворах  $\text{Ru}(\text{bpy})_2^{2+}$  и  $\text{Ru}(\text{bpy})_2^{3+}$  продемонстрирована и исследована для двух основных режимов сонолиза: многопузырькового и однопузырькового.

### **3.2.1 Роль механизма переизлучения в свечении иона $\text{Ru}(\text{bpy})_2^{2+}$ при много- и однопузырьковом режимах сонолиза**

Поскольку ион  $\text{Ru}(\text{bpy})_2^{2+}$  относится к числу люминесцентных соединений, то при изучении механизмов соновозбуждаемой люминесценции в растворах с присутствием этого люминофора необходимо было прежде всего выяснить роль сонофотолюминесценции (СФЛ), т.е. тривиального механизма переизлучения поглощенного этим ионом пузырькового свечения воды. Для достижения данной цели воспользовались сравнением сонолюминесценции (в обобщающем смысле)

---

этим воздействием. В большинстве работ это слово обозначает просто свечение кавитационных пузырьков, образуемых в ультразвуковом поле. В тексте диссертации обобщенное употребление слова СЛ также встречается, но там, где это особо важно для понимания сути описываемых процессов, используются уточняющие приставки и пояснения к нему.



рутения с сонолюминесценцией в растворах родамина В, красителя, для которого СФЛ, как установлено, является главным механизмом [128].

**Многобузырьковая сонолюминесценция (МПСЛ).** На вставке рисунка 17 показана фотография кавитационного облака под титановым волноводом в насыщенном аргоном растворе комплекса рутения(II). На этом рисунке приведены также спектры МПСЛ чистой воды и спектры МПСЛ, поглощения и фотолюминесценции раствора комплекса рутения. Такие же спектры приведены для раствора родамина В. Свечение родамина с большой вероятностью обусловлено именно СФЛ, так как квантовый выход люминесценции родамина В (0.48 в воде [129]) весьма значителен. Действительно, заметно, что регистрируемая на фоне континуума СЛ воды полоса родамина по интенсивности лишь немного меньше, чем поглощенная часть спектра континуума. У комплекса рутения(II) квантовый выход люминесценции в 10 раз меньше [130]. Тем не менее видно, что полоса рутения более интенсивна, чем полоса родамина (Рисунок 17). Поэтому вклад переизлучения СЛ растворителя для рутения не может быть существенным, несмотря даже на несколько большую степень поглощения спектра излучения континуума в растворе рутения по сравнению с раствором родамина.

Действительно, согласно рисунку 17, отношение интегральной интенсивности (площади) полосы свечения родамина к площади поглощенной части континуума воды составляет 0.24, что удовлетворительно согласуется со значением квантового выхода, равным 0,5 (с учетом дополнительных потерь на квантовый выход для регистрируемой сонофотолюминесценции из-за рассеяния люминесцентного излучения в событиях переизлучения относительно направления распространения поглощенного света). На основании этой оценки эффективности механизма СФЛ в случае рутения, основанного на квантовом выходе 0.05 и тех же потерях при повторной эмиссии света, что и в родамине, следует ожидать значения аналогичного отношения, равного 0.025. Согласно рисунку 17 это отношение составляет 0.93, что почти в 40 раз превышает значение, выведенное из механизма СФЛ.

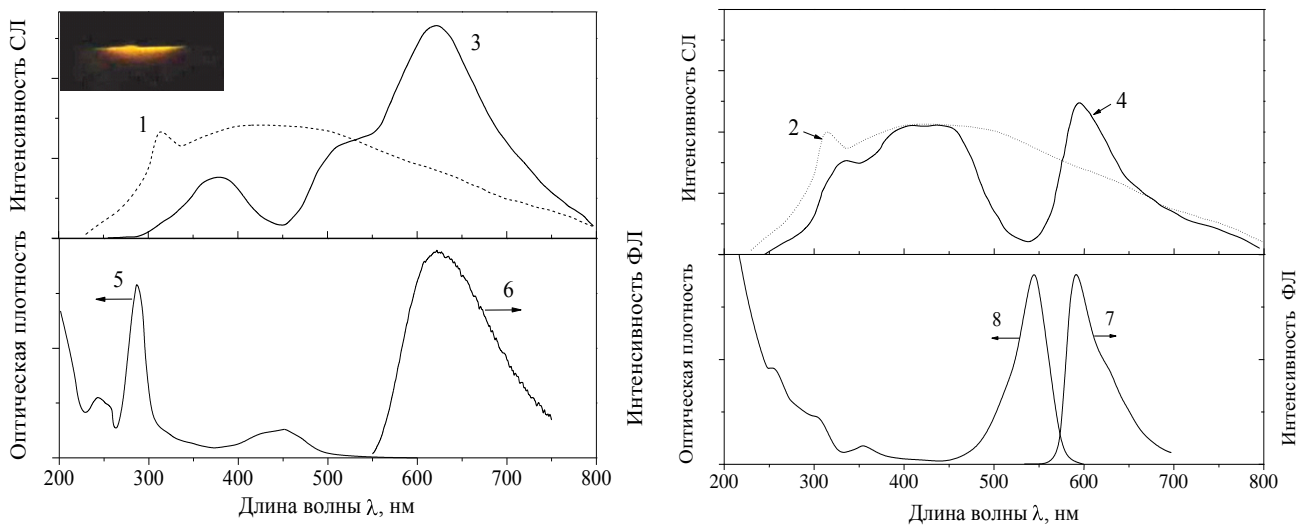


Рисунок 17 – Спектры сонолюминесценции: 1, 2, – воды; 3 – водного раствора  $2 \cdot 10^{-4}$  М  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ ; 4 – водного раствора  $10^{-4}$  М родамина. Все растворы насыщены аргоном. Спектры фотолуминесценции – 5 и поглощения – 6 водного раствора  $2 \cdot 10^{-4}$  М  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ . Спектры фотолуминесценции – 7 и поглощения – 8 водного раствора  $10^{-4}$  М родамина (длинноволновый сдвиг максимума полосы родамина при СЛ обусловлен сильным самопоглощением люминесценции в растворе в условиях регистрации)

Таким образом, вкладом механизма сонофотолуминесценции в свечение иона  $\text{Ru}(\text{bpy})^{2+}$  при многопузырьковой сонолюминесценции можно пренебречь.

**Однопузырьковая сонолюминесценция (ОПСЛ).** В условиях однопузырькового сонолиза люминесценция рутения легко регистрируется при концентрациях комплекса гораздо меньших, чем пороговая концентрация ( $10^{-5}$  М) регистрации МПСЛ рутения. На рисунке 18 приведены спектры ОПСЛ, полученные при разных режимах насыщения растворов газами и акустических давлениях для раствора  $1.3 \cdot 10^{-6}$  М. Так, при 1.16 бар, что ниже оптимального для стабилизации пузырька значения, в вакуумированных, затем насыщенных аргоном и снова вакуумированных, как это описано в экспериментальной части, растворах, пузырек совершает движения около центра колбы. При этом в чистой воде свечения нет, т. е. ОПСЛ отсутствует. Однако в растворе комплекса

рутения(II) есть свечение в области его полосы. Ввиду низкой интенсивности данного свечения, фотография траектории пузырька при акустическом давлении 1.16 бар получена при малой экспозиции в свете, отраженном от внешнего источника. Остальные фотографии траектории пузырька получены съемкой в свете собственной люминесценции. После повторного вакуумирования раствора рутения пузырек стабилен при оптимальном давлении 1.21 бар, как заметно на второй фотографии. Здесь имеет место классическая ОПСЛ неподвижного пузырька.

На рисунке 18 приведены спектры в чистой вакуумированной воде и таком же растворе рутения. Истинный спектр ОПСЛ воды по литературным данным представляет собой бесструктурный континуум. Его аппроксимировали кривой излучения абсолютно черного тела с температурой около 25 тысяч К [131]. Интенсивность этого континуума в интервале 200-700 нм монотонно увеличивается при уменьшении длины волны от инфракрасной до ультрафиолетовой области. Резкая граница обрыва спектра при 300 нм в нашем случае обусловлена поглощением части континуума воды стеклянной стенкой колбы. В растворе рутения граница спектра ОПСЛ еще немного сдвинута в длинноволновую область спектра, что обусловлено еще большим поглощением континуума комплексом рутения. Этим же поглощением объясняется небольшой провал в спектре континуума при 450 нм в области локального максимума поглощения рутения(II) в этой области. Наконец, на фоне непоглощенного остатка континуума также заметна полоса люминесценции рутения(II).

С увеличением акустического давления до 1.24 бар пузырек снова движется. Здесь в растворе рутения мы имеем уже ОПСЛ в режиме движения пузырька (ОПСЛ-РД) с более интенсивной полосой рутения, наложенной на континуум воды. Причем интенсивность континуума практически не меняется, а интенсивность полосы рутения растет. То же самое повторяется при увеличении давления до 1.32 бар. В результате, рост относительного вклада полосы рутения(II) в общую интенсивность сонолюминесценции привел к радикальному

изменению цвета траектории пузырька: от синего на двух предыдущих снимках к красному на последнем.

Полученные данные исключают наличие решающего вклада механизма СФЛ в ОПСЛ рутения(II), так как, в соответствии с данным механизмом, интенсивности континуума и полосы переизлучателя должны меняться одинаково. Наконец, механизм СФЛ совершенно неприемлем для случая 1.16 бар, где ОПСЛ растворителя отсутствует, а люминесценция рутения(II) есть. Правда, из сравнения спектров ОПСЛ раствора рутения (Рисунок 18) и раствора родамина (Рисунок 19) для неподвижного пузырька (1.21 бар) видно, что соотношение интенсивностей полос этих двух эмиттеров гораздо ближе к соотношению квантовых выходов их фотолюминесценции, чем для случая МПСЛ (Рисунок 17). Поэтому вопрос о вкладе механизма СФЛ в интенсивность ОПСЛ рутения(II), в особенности для неподвижного пузырька, потребовал более детальной проработки.

С этой целью решили использовать метод тушения свечения ионов  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  каким-либо веществом, которое не является непосредственным тушителем его возбужденных состояний, возникающих при фотовозбуждении, но может повлиять на сам процесс образования этих состояний. Например, таким веществом может служить акцептор радикалов, если реакции радикальных продуктов сонолиза воды ответственны за образование  $^*\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  при сонолизе, т.е., если основным механизмом свечения рутения является сонохемилюминесценция. Действительно, подобные вещества нашлись. Более подробней их влияние на одно- и многопузырьковую СЛ рутения будет рассмотрено в дальнейшем. Здесь же приводятся данные о действии одного из акцепторов радикалов, а именно  $\Gamma^-$ , поясняющие вклад в свечение механизма СФЛ.

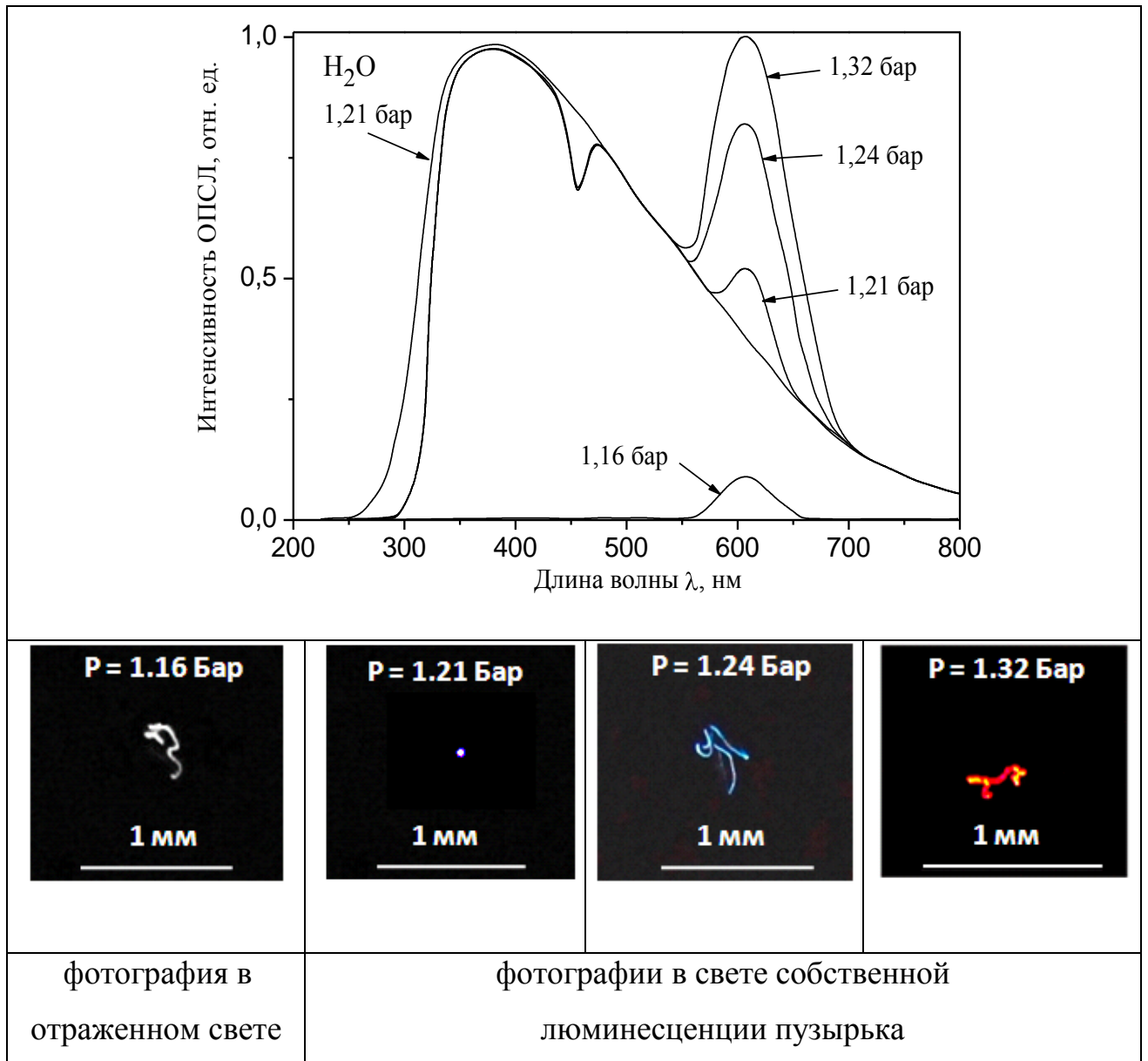


Рисунок 18 – Спектры и фотографии ОПСЛ (цветные онлайн) водных растворов  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$   $2 \cdot 10^{-6}$  М при различных акустических давлениях  $p_a$ . Приведен также спектр ОПСЛ воды при  $p_a=1.21$  бар. Время экспозиции для всех фотографий 0.1 с

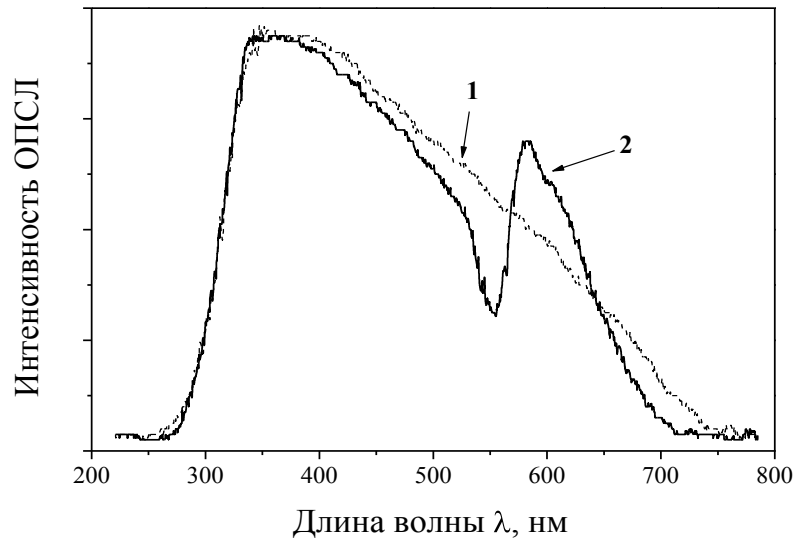


Рисунок 19 – Спектр ОПСЛ воды - 1 и водного раствора ( $1.3 \cdot 10^{-6}$  М) родамина В - 2 при  $p_a=1.21$  бар

Специальная проверка показала, что ион  $\Gamma$ , являющийся акцептором радикалов  $\text{OH}$  [132], обычно применяемый в виде добавок  $\text{KI}$ , при его концентрации в водном растворе до  $10^{-3}$  М не влияет на интенсивность фотолюминесценции  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . В то же время при такой концентрации  $\text{KI}$  полностью тушится МПСЛ в полосе рутения 613 нм (Рисунок 20).

Этот факт подтверждает ранее сделанный вывод о пренебрежимости механизма СФЛ в процессе генерации возбужденных ионов рутения при сонолизе. В противном случае, достичь полного тушения СЛ рутения не удалось бы.

Целиком тушится в присутствии  $\text{KI}$  люминесценция рутения и при однопузырьковом сонолизе в случае отсутствия фоновой ОПСЛ воды (следовательно, невозможности СФЛ рутения) при малом акустическом давлении 1.1 бар (Рисунок 21).

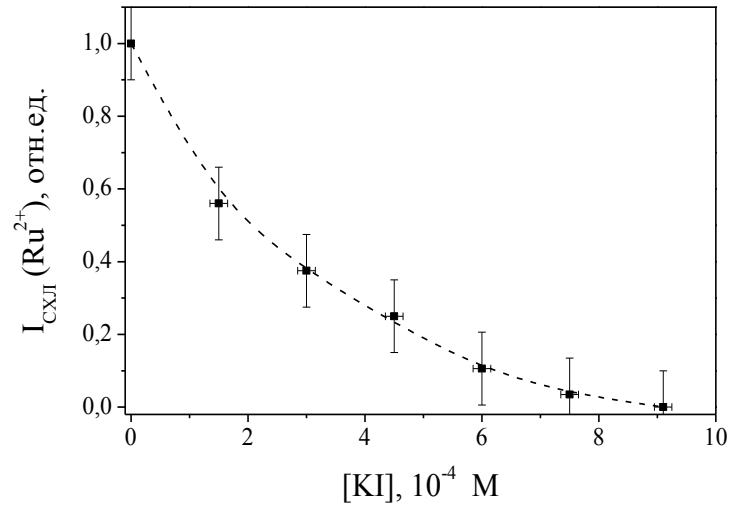


Рисунок 20 – Влияние добавок йодида калия на интенсивность полосы рутения 613 нм при многопузырьковом сонолизе насыщенных аргоном водных растворов  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ .  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2] = 10^{-4} \text{ M}$

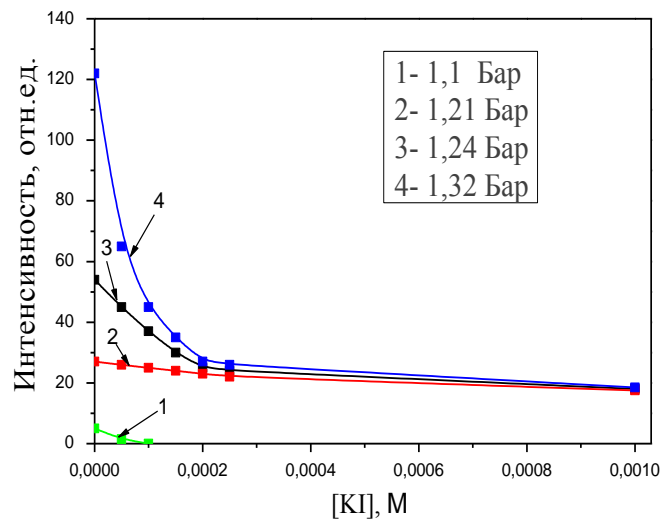


Рисунок 21 – Тушение ОПСЛ  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  ( $10^{-5} \text{ M}$ ) добавками KI при различных акустических давлениях. Растворы вакуумированы, насыщены аргоном и повторно вакуумированы

Однако, при наличии ОПСЛ воды (1.21; 1.24; 1.32 бар) свечение в полосе рутения полностью не тушится. В этих случаях, несмотря на очень разную начальную интенсивность при отсутствии KI, с ростом его концентрации

свечение стремится к некоему одинаковому уровню, фактически нетушимо-му пределу. Поскольку уровень фоновой ОПСЛ воды практически не зависит от акустического давления, данный постоянный предел по-видимому можно принять за уровень свечения, обеспечиваемый как раз переизлучением рутением поглощенной части континуума ОПСЛ. Как видно из рисунка, для неподвижного пузырька (1.21 бар) вклад СФЛ составляет 2/3 от общего уровня свечения рутения. В то же время, для движущегося пузырька при 1.32 бар данный вклад уже незначителен (около 15 %). Очевидно, вклад механизма СФЛ в свечение рутения при сонолизе зависит и от других факторов, например, концентрации рутения в растворе.

### 3.2.2 Реакции генерации многопузырьковой сонохемилюминесценции

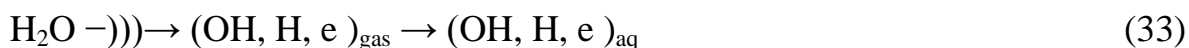
#### $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ в нейтральных растворах

После выяснения роли несомненно существующего, но малоэффективного в случае свечения при сонолизе растворов рутения(II) механизма СФЛ, необходимо проанализировать другие возможные пути образования ионов  $^*\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Вклад основного для ионов  $\text{Tb}^{3+}$  и других f-f ионов лантанидов механизма «ударного возбуждения», а именно, проникновения соединения металла внутрь пузырьков и возбуждения в результате тепловых соударений с «горячими» и электронно-возбужденными продуктами сонолиза растворителя в газовой фазе должен быть пренебрежим вследствие низкой концентрации добавки рутения ( $10^{-6}$ - $10^{-4}$  М) и ее малой летучести. Третья возможность, а именно, возбуждение комплекса металла вследствие безызлучательного переноса энергии от возбужденных продуктов сонолиза ( $^*\text{OH}$ , гипотетических для сонолиза  $^*_2\text{O}$ ,  $\text{H}^*$ ,  $\text{O}^*$ ), вышедших из пузырьков в объем раствора, также может быть исключена. Результаты изучения радиолуминесценции водных растворов свидетельствуют о малом ( $<10^{-12}$  с) времени жизни этих продуктов в жидкой фазе (набор продуктов радиолиза и сонолиза воды практически одинаков) и отсутствии значимого переноса энергии от них на эмиттеры люминесценции [133].

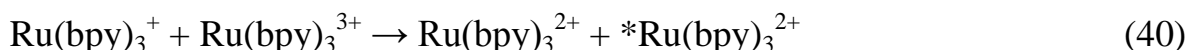
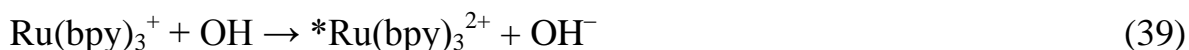
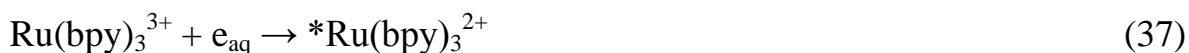


Как наиболее вероятный, остается четвертый путь, а именно, хемилюминесцентные реакции в растворе. Примерная схема этих реакций была впервые предложена нами в работе [134]. Рассмотрим данные возможные реакции подробнее (Схема 1).

#### *Образование радикалов*



#### *Хемилюминесцентные реакции ионов и радикалов*



#### *Излучательная дезактивация эмиттера хемилюминесценции*



Схема 1 – Возможные реакции, ведущие к сонохемилюминесценции  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$

Первая реакция на схеме отражает основной факт по многопузырьковому сонолизу воды – образование и выход в объем раствора радикалов. Далее идут реакции с участием этих радикалов в растворе. Данные реакции предложены на основе анализа литературы по радиационной химии, фотохимии, электрохимии и хемилюминесценции водных растворов комплексов рутения [130, 135-137]. Исходя из окислительно-восстановительных потенциалов пар соединений, участвующих в реакциях, несомненны как реакция восстановления двухвалентного комплекса гидратированным электроном ( $\text{e}_{\text{aq}}^-$ ) (34) и (или) атомом водорода (35), так и реакция его окисления ОН радикалом (36). Хотя гидратированный электрон не относится к твердо установленным продуктам

сонолиза воды [138], восстановление рутения(III) в реакции с  $e^-_{aq}$ , было включено в схему реакций в качестве более эффективного для хемилюминесценции процесса, чем восстановление в реакции с атомом H. Известно, что именно для реакции  $Ru(III) + e^-_{aq}$  характерен высокий выход возбужденного рутения(II) (0,25 на каждый акт реакции), для реакции восстановления атомом водорода выявлен по крайней мере на два порядка меньший выход возбуждения [135]. Хемилюминесцентной могла быть также реакция окисления одновалентного рутения [136]. Наконец, наиболее эффективно (с выходом практически равным единице) идет образование возбужденного продукта в реакции диспропорционирования ионов  $Ru(I)$  и  $Ru(III)$  [137].

Не зная точно о вкладе данных реакций в сонолюминесценцию рутения(II), нельзя провести детальный кинетический анализ предложенной схемы. Однако, из самых общих соображений можно было ожидать пропорциональности между стационарной интенсивностью свечения и концентрацией комплекса рутения с выходом данной зависимости на насыщение. Подобная зависимость действительно наблюдается (Рисунок 22). Многопузырьковая сонолюминесценция рутения в наших экспериментальных условиях регистрировалась, начиная примерно с концентрации  $10^{-5}$  М и достигала насыщения в области около  $10^{-3}$  М.

При однопузырьковом сонолизе зависимость интенсивности сонолюминесценции  $Ru^{2+}$  от его концентрации подобна кривой, полученной в режиме МПСЛ, хотя и не является полностью идентичной ей (Рисунок 22). Здесь люминесценцию рутения можно наблюдать уже при концентрации  $10^{-6}$  М.

Однако переход в режим насыщения после быстрого нарастания интенсивности более резкий. Одной из причин расхождений может быть наличие, наряду с СХЛ, еще одного, неучтенного здесь, механизма свечения, а именно, СФЛ, т.е. простого переизлучения люминесцентной добавкой поглощенной ею части континуума воды. В случае ОПСЛ пузырьковый континуум в УФ области спектра, поглощаемый комплексом рутения и переизлучаемый с квантовым выходом  $\phi = 0.05$  [130], может иметь гораздо большую интенсивность

относительно его длинноволновой области, чем при МПСЛ. Поэтому, хотя для МПСХЛ рутения(II) вклад СФЛ был признан несущественным, что подтвердилось также в экспериментах по полному тушению свечения рутения добавками KI, не действующими на фотолюминесценцию комплекса (раздел 3.2.1), при рассмотрении ОПСХЛ этот вклад, как было показано в разделе (3.2.1) может быть существенным. Общий же вид кривых на рисунке 22, очевидно, отражает тенденцию изменения (увеличения) концентраций ключевых интермедиатов сонолиза, возникающих из основного реагента  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  и ответственных за образование электронно-возбужденного продукта  $^*\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ .

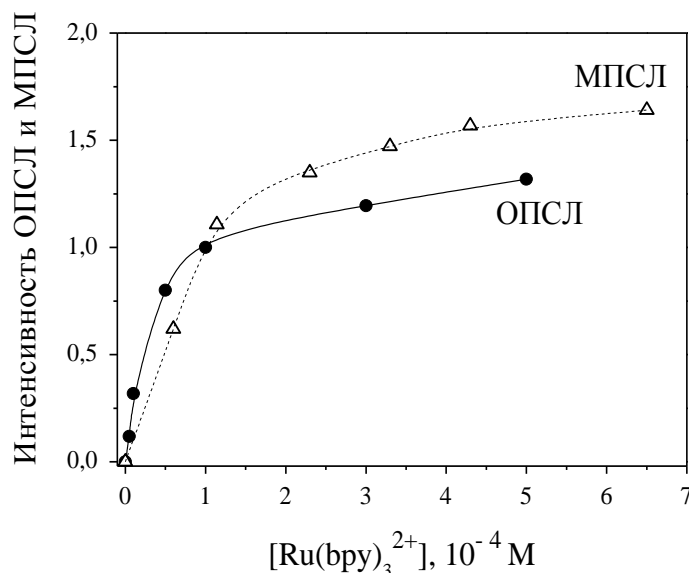


Рисунок 22 – Нормированные зависимости интенсивностей много- и однопузырьковой сонолюминесценции в полосе  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  при 613 нм (за вычетом фоновой сонолюминесценции воды) от концентрации  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$  в растворе ( $p_a=1.24$  бар для ОПСЛ, поглощенная мощность= $1 \text{ Вт}\cdot\text{мл}^{-1}$  для МПСЛ). Кривые нормализованы при интенсивности, соответствующей  $10^{-4} \text{ М Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ .

Нейтральный раствор ( $6 < \text{pH} < 7$ )

Исходя из радикального механизма, следовало ожидать влияния ингибиторов (акцепторов) радикалов на сонолюминесценцию рутения. Такое влияние существует. Прежде всего, наблюдается очень большая чувствительность полосы рутения(II) к кислороду. Приведенные выше данные, как отмечалось,

получены при сонолизе растворов, насыщенных аргоном. При насыщении кислородом или даже воздухом, полоса рутения(II) практически не регистрируется. Этот факт можно связать с тем, что кислород является хорошим акцептором гидратированных электронов и атомов H [132] (Таблица 1).

Таблица 1 – Константы скорости реагирования ( $M^{-1}\cdot c^{-1}$ ) акцепторов с продуктами сонолиза и радиолиза [132]

Акцептор	$e_{aq}^-$	H	OH
O <sub>2</sub>	$1.9\cdot 10^9$	$2\cdot 10^{10}$	–
Этанол	$\leq 4.0\cdot 10^2$	$2.8\cdot 10^7$	$1.6\cdot 10^9$
Cd <sup>2+</sup>	$5.8\cdot 10^{10}$	$< 3\cdot 10^5$	$< 5\cdot 10^5$
Г	$2.4\cdot 10^5$	–	$1.02\cdot 10^{10}$
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$9.6\cdot 10^9$	$6.0\cdot 10^6$	$5.0\cdot 10^5$
H <sup>+</sup>	$2.3\cdot 10^{10}$	–	–

Далее, на рисунке 23 приведены результаты исследования влияния этилового спирта (известного акцептора радикалов OH [132]) на люминесценцию рутения. Налицо тушение полосы комплекса металла. При использованных концентрациях, как мы установили, спирт не тушит фотолюминесценцию, т. е. не оказывает влияния на квантовый выход свечения рутения(II). Таким образом, действие спирта, вероятнее всего, связано с ингибированием радикальных реакций.

Подобное влияние на сонолюминесценцию рутения(II) (без влияния на его фотолюминесценцию) зарегистрировано и для других акцепторов радикальных продуктов: Г (см. также рисунок 20, раздел 3.2.1), Cd<sup>2+</sup> и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

Некоторые из этих данных приведены в таблице 2.

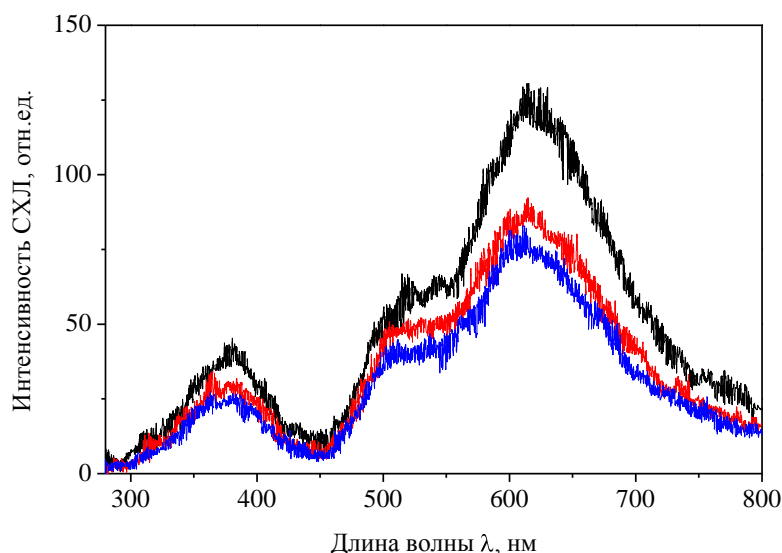


Рисунок 23 – Тушение МПСЛ  $\text{Ru}^{2+}$  в насыщенном аргоном водном растворе этиловым спиртом. Концентрация этанола увеличивается от верхнего спектра к нижнему:  $0$ ;  $0.85 \cdot 10^{-3}$ ;  $1.7 \cdot 10^{-3}$  М соответственно.  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2] = 10^{-4}$  М

Таблица 2 – Влияние акцепторов радикалов на интенсивность МПСЛ в полосе  $\text{Ru}^{2+}$  при 613 нм (за вычетом фоновой сонолюминесценции воды) в насыщенных аргоном растворах  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$   $10^{-4}$  М с добавками акцепторов

Акцептор	Концентрация, М	$I_{\text{МПСЛ}}$
-	-	1.0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	0.45
$\text{I}^{\text{a)}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	0
$\text{Cd}^{2+ \text{б)}$	0.1	0.43

<sup>a)</sup> – в виде соли  $\text{KI}$ , <sup>б)</sup> – в виде соли  $\text{CdCl}_2$ .

Комментируя полученные результаты и сравнивая данные таблиц 1 и 2, можно отметить, что высокая эффективность влияния кислорода (находящегося в растворе обычных условиях в гораздо меньшей концентрации по сравнению с концентрациями, достижимыми для других акцепторов), по-видимому, можно связать с тем, что этот газообразный акцептор, кроме действия в растворе, легко проникает в кавитационные пузырьки и сильно влияет на выход радикалов в объем раствора. Такие акцепторы как  $\text{Cd}^{2+}$ , и  $\text{I}^-$  «работают» только в растворе.

Кроме того, необходимость применения достаточно высоких концентраций селективного акцептора электронов –  $\text{Cd}^{2+}$ , для заметного влияния на интенсивность сонолюминесценции, можно было бы объяснить участием в реакциях восстановления рутения не гидратированных, а предсольватированных («сухих») электронов, т.е. о протекании этих сонохимических реакций в ближайшей окрестности кавитационных пузырьков, фактически на поверхности раздела газ-жидкость.

Были получены также данные в пользу СХЛ, связанной непосредственно с восстановлением рутения(III). Как видим (Рисунок 24), при сонолизе раствора комплекса рутения(III) регистрируется столь же (и даже более) интенсивная, как и в случае сонолиза раствора комплекса рутения(II), полоса люминесценции рутения(II).

Наконец, оказалось, что, как и в случае МПСЛ, полоса рутения(II) тушится и при ОПСЛ не только в присутствии  $\Gamma^-$ , но и акцептора электронов  $\text{Cd}^{2+}$  (Рисунок 25).

Таким образом, очевидно, что СХЛ имеет место и для однопузырькового сонолиза рутения(II) и преимущественно при наличии движущегося пузырька. Дальнейшее рассмотрение механизмов СХЛ при много- и однопузырьковом сонолизе будем вести далее на основе общей для этих видов сонолиза схемы 1. Правда, закономерности однопузырьковой СХЛ, как оказалось, все же несколько отличаются от закономерностей МПСХЛ. Поэтому дальнейшее изложение относится к только к механизму МПСХЛ, а отличие механизма ОПСХЛ от механизма МПСХЛ (кроме уже приведенного заметного вклада СФЛ), будет рассмотрено в следующих разделах.

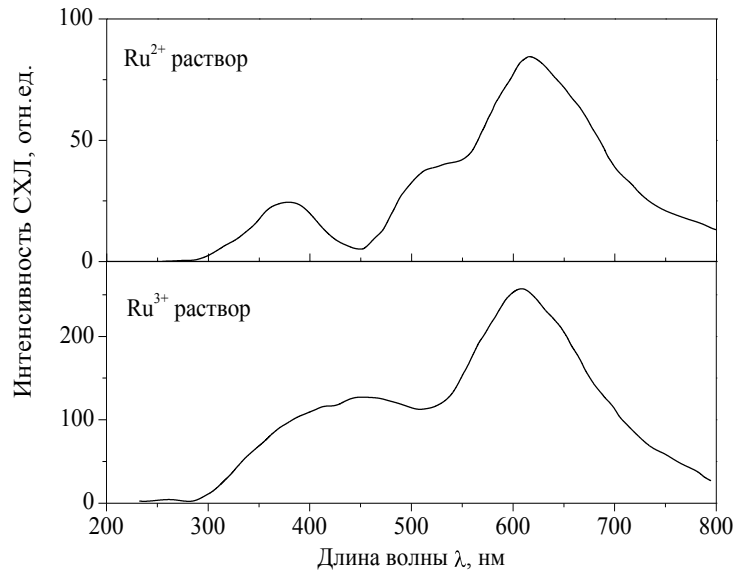


Рисунок 24 – Спектры МПСХЛ насыщенных аргоном водных растворов комплексов  $\text{Ru}^{2+}$  и  $\text{Ru}^{3+}$  ( $10^{-4}$  М) в воде

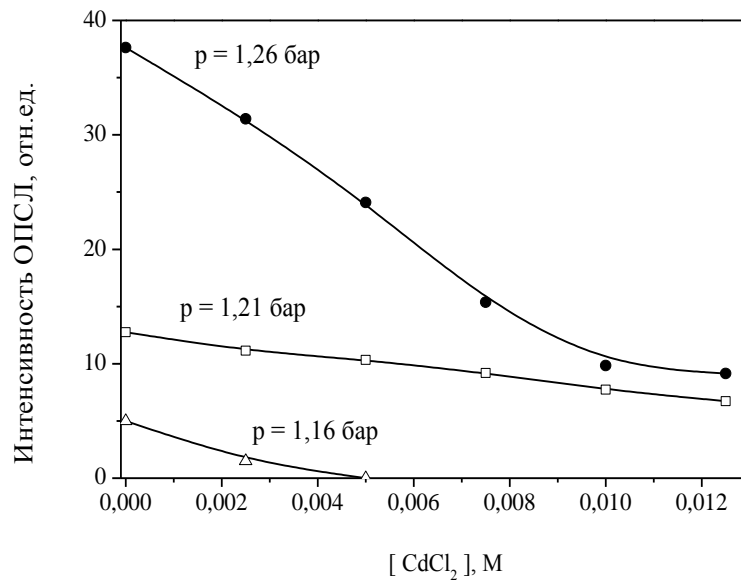


Рисунок 25 – Тушение ОПСЛ растворов  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  ( $10^{-5}$  М) добавлением  $\text{CdCl}_2$  при различных акустических давлениях. Растворы вакуумированы, насыщены аргоном и повторно вакуумированы

Приведенные на схеме 1 основные 7 реакции (34)-(40), обеспечивающие МПСХЛ, можно комбинировать и разделить на несколько условных каналов реакций, приводящих к возбуждению комплекса рутения(II) в результате его

обратимого восстановления – окисления, или, наоборот, окисления – восстановления. Это каналы реакций (34) и (39); (35) и (39); или (36) и (37); (36) и (38). Есть еще канал, завершающийся реакцией диспропорционирования (40) продуктов восстановления по реакциям (34) и (35) и окисления (36) исходного комплекса рутения (II). Вклад каждого из этих каналов в общую интенсивность СХЛ зависит от величин выхода радикальных продуктов по отношению к поглощенной раствором энергии ультразвука и от значений выхода возбуждения в отдельных реакциях (выхода люминесцентных возбужденных состояний комплекса  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  в расчете на элементарный акт реакции). Как видим, оценка роли разных каналов СХЛ осложнена влиянием множества факторов на их эффективность. Тем не менее, такая оценка с целью упрощения схемы 1 путем удаления из нее малозначимых реакций, может быть проведена на основе анализа литературных данных и результатов экспериментов по влиянию акцепторов радикалов на интенсивность многопузырьковой СХЛ.

Приступая к дальнейшему анализу, отметим, прежде всего, что отмеченное выше «кислородное тушение» радикально-зависимой хемилюминесценции рутения не является абсолютным барьером для ее регистрации. К примеру, для насыщенных воздухом растворов (концентрация рутения(II)  $5 \cdot 10^{-4}$  М) нам удалось зарегистрировать радиохемилюминесценцию (РХЛ)  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  при возбуждении рентгеновскими лучами, интенсивность, которой составила около 1/3 от интенсивности РХЛ в растворе, насыщенном аргоном. Поскольку схема 1 достаточна общая и применима также для описания реакций РХЛ, данное наблюдение подтверждает необходимость ее детального анализа в зависимости от конкретных условий возбуждения хемилюминесценции рутения(II) под внешним энергетическим воздействием. По-видимому, указанное отличие РХЛ от СХЛ связано как раз в большей степени с разными величинами выходов радикальных продуктов разложения воды и разным весом отдельных возможных каналов хемилюминесценции при сонолизе и радиолизе, ввиду неодинаковой эффективности их тушения кислородом. Более всего это касается выхода и



реакций гидратированного электрона. Необходимость специального рассмотрения этих факторов для СХЛ поэтому очевидна<sup>5</sup>.

В самом деле, как отмечалось, образование  $e_{aq}$  при сонолизе нейтральных растворов не является установленным фактом. Скорее наоборот, эксперименты доказывают его отсутствие среди значимых продукта сонолиза воды [138]. Считается, что в отличие от радиолита, где гидратированный электрон, несомненно, принадлежит к основным продуктам разложения молекулы воды [132], при сонолизе превалирует гомолитическая диссоциация  $H_2O \rightarrow OH + H$  [140]. Резонно поэтому предположить, что генерация СХЛ в водных растворах рутения(II) происходит преимущественно по двум каналам реакций (35), (39) и (36), (38), а также по каналу с диспропорционированием (35), (36), (40). В то же время, роль реакции (38) должна быть незначительна для обеспечения СХЛ по причине низкого выхода возбуждения в этой реакции. По данным работы [135], данный выход более чем на 2 порядка ниже, чем для реакции (37), где его величина достигает 0.4 возбужденных иона на акт реакции. Соответственно, эта оценка справедлива и для эффективной реакции возбуждения (40) с выходом возбуждения близким к единице [130,137].

Скептически отнестись к участию  $e_{aq}$  в реакциях СХЛ в нейтральных растворах заставило нас и более детальное рассмотрение влияния акцепторов радикалов на интенсивность свечения рутения. На рисунке 26, кривая 1, показана зависимость интенсивности СХЛ от концентрации  $CdCl_2$ . Как видим, несмотря на высокую константу скорости реакции,  $k_{Cd^{2+}+e_{aq}} = 5.1 \cdot 10^{10} M^{-1} \cdot c^{-1}$ , и большую концентрацию акцептора, не удается добиться значительного подавления СХЛ. Надо отметить, что ион  $Cd^{2+}$  является селективным акцептором гидратированного электрона, так как константы скорости его реакций с  $H$  и  $OH$  на 5 порядков меньше константы скорости реакции с электроном [132]. Однако, тушащее

---

<sup>5</sup> Кроме минимизации действия фактора акцептирования радикалов  $O_2$ , активирующее действие  $Ar$  на СХЛ может быть связано и с различной динамикой пузырьков при насыщении растворов  $O_2$  или  $Ar$  [139]. Меньшее взаимодействие между внутренним объемом пузырьков и раствором в случае насыщения воздухом чем аргоном, может определять больший выход радикалов и повышение выхода СХЛ при насыщении аргоном.

действие  $\text{CdCl}_2$  могло быть связано и с действием ионов  $\text{Cl}^-$ , которые могут акцептировать радикал  $\text{OH}$  ( $k_{\text{Cl}^- + \text{OH}} = 4.3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ ) [132] и подавлять реакции окисления. Действительно, влияние этих ионов на СХЛ имеет место (Рисунок 26, кривая 2).

В связи с выявленной неопределенностью в причинах тушения СХЛ соединением  $\text{CdCl}_2$  были использованы другие акцепторы. В частности, (кривая 3 и 5, Рисунок 26) иллюстрирует влияние на СХЛ также селективных акцепторов гидратированных электронов, а именно,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{H}^+$  ( $k_{\text{NO}_3^- + e_{\text{aq}}} = 9.6 \cdot 10^9$ ,  $k_{\text{NO}_3^- + \text{H}} = 6 \cdot 10^6$ ,  $k_{\text{NO}_3^- + \text{OH}} < 5 \cdot 10^5$ ,  $k_{\text{H}^+ + e_{\text{aq}}} = 2.3 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  [132]). Оказалось, что эти акцепторы не влияют на интенсивность СХЛ вплоть до очень высоких концентраций. Другой селективный акцептор  $e_{\text{aq}}$ , а именно, ацетон, также слабо влияет на СХЛ при концентрациях до 0.1 М. Тушение становится заметным лишь при более высоких концентрациях ацетона (Рисунок 25, кривая 4). Однако ацетон является летучим веществом и при таких концентрациях, по-видимому, в заметной степени проникает в кавитационные пузырьки, влияя на первичные выходы радикальных продуктов. Такое проникновение сказывается, например, также в становящемся заметном при данных концентрациях ацетона тушении сонолюминесценции самой воды. Однако это тушение не может приводить к тушению люминесценции рутения(II), поскольку вклад в общую интенсивность его свечения при сонолизе возможного механизма сонофотолюминесценции, т.е. переизлучения свечения пузырьков растворенным люминофором не превышает нескольких процентов при МПСЛ. Специальная проверка влияния использованных акцепторов на выход люминесценции рутения(II) при фотовозбуждении также показала отсутствие подобного влияния при использованных концентрациях добавок.

Таким образом, выраженного действия селективных акцепторов  $e_{\text{aq}}$  на интенсивность многопузырьковой СХЛ не наблюдается и вклад в нее каналов реакций (34) и (37) с участием гидратированных электронов, очевидно, малозначителен. Далее, реакция (38) в случае Н из-за малого выхода возбуждения

в ней также незначительна, поэтому реакцию (38) можно исключить из перечня реакций СХЛ в нейтральных растворах.

Были испытаны также некоторые другие нелетучие акцепторы (т.е. участвующие в реакциях в объеме раствора и слабо проникающие при умеренных (до 0.1 М) концентрациях внутрь кавитационных пузырьков), но хорошо реагирующие, подобно кислороду, не только с  $e_{aq}$ , но и с H. Оказалось, что эти акцепторы, а именно,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $MnO_4^-$ , в отличие от ранее рассмотренных акцепторов, не действующих на фотолюминесценцию  $Ru(bpy)_3^{2+}$ , очень сильно ее тушат. Это тушение помешало адекватному выявлению собственно акцептирующего действия указанных веществ.

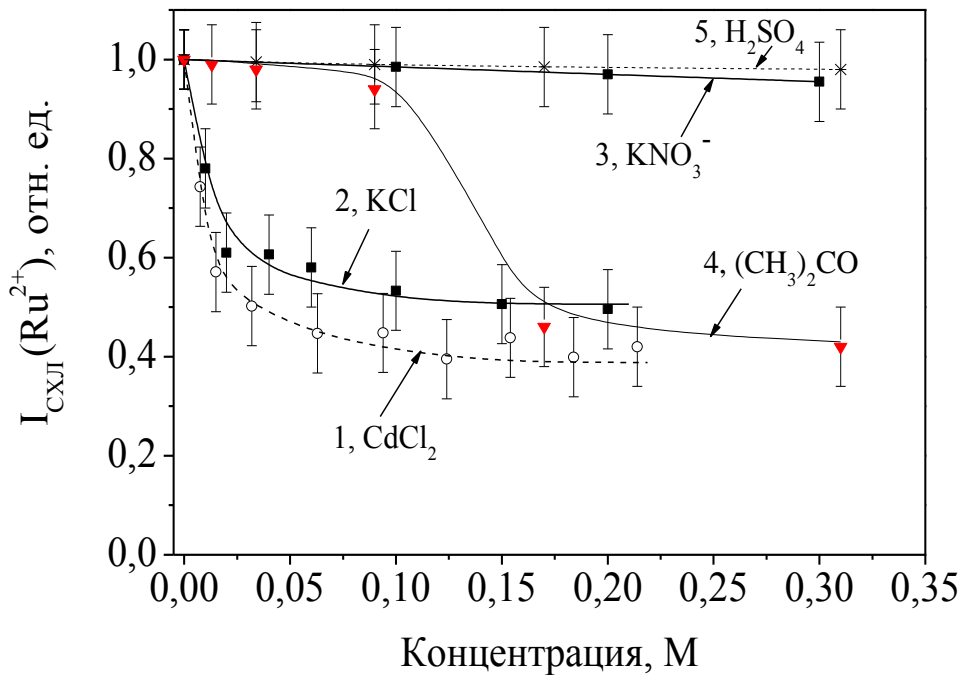


Рисунок 26 – Влияние добавок на интенсивность полосы рутения 613 нм при многопузырьковом сонолизе насыщенных аргоном водных растворов  $Ru(bpy)_3Cl_2$ .

$$[Ru(bpy)_3Cl_2] = 10^{-4} \text{ М}$$

Таким образом, упрощенную (без реакций формирования радикалов и излучательной дезактивации эмиттера) схему реакций генерации многопузырьковой СХЛ в нейтральных водных растворах рутения(II) можно ограничить одним условным каналом с тремя реакциями: (35), (36), (40).

При этом упрощении кроме реакций (34), (37) и (38) из первоначальной схемы 1 была также удалена и реакция (39). Нам не удалось найти сведений об этой реакции в литературе. Поэтому она была введена в схему 1 лишь на основе аналогии реакций рутения с другими окислительными реагентами [130, 135-137]. Однако, вряд ли выход возбуждения в реакции (39) будет близким к выходу в реакции (40), т.е. к единице. Полагают [130, 137], что образование возбужденных люминесцентных состояний  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  при переносе электрона предпочтительнее в случае восстановления, а не окисления иона предшественника. В частности, в реакции диспропорционирования (40) непосредственным предшественником эмиттера СХЛ является преимущественно именно ион  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ , как и в реакции (37) с участием гидратированного электрона. С учетом этого, вклад реакции (39) в интенсивность СХЛ не может быть сопоставимым с вкладом реакции (40).

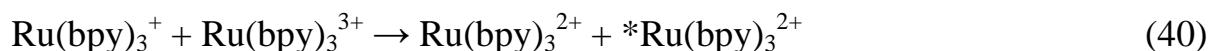
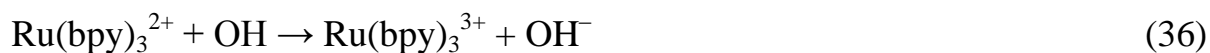
### **3.2.3 Активация многопузырьковой сонохемилюминесценции $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ гидратированным электроном в щелочных растворах**

В предыдущем разделе, посвященном рассмотрению механизма в основном многопузырьковой сонохемилюминесценции в нейтральных водных растворах  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  (см. также [134]), показано, что эмиттер данной СХЛ образуется в окислительно-восстановительных реакциях этого иона с продуктами сонолиза молекул воды Н и ОН, без участия несущественного для нейтральных растворов другого продукта, а именно, гидратированного электрона. При этом восстановление основного предшественника эмиттера СХЛ, а именно, иона  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ , непосредственно электроном предпочтительно из-за гораздо более высокого выхода возбуждения в этой реакции по сравнению с восстановлением атомом Н [135]. Поскольку высокий выход свечения необходим для практических применений СХЛ, был предпринят поиск путей ее активации. Было предположено, что с этой целью можно использовать прием повышения выхода  $e_{\text{aq}}$  при сонолизе вследствие реакции конвертации в щелочных растворах:

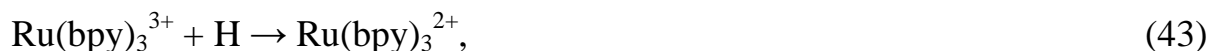


ранее реализованный в работе [140]. Данный раздел посвящен изучению этого способа активации СХЛ комплекса  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ .

Приведем вновь основные, значимые для СХЛ рутения(II) (раздел 3.2.2, [134]), реакции в нейтральных растворах:



Ожидалось, что конвертация  $\text{H}$  в  $e_{\text{aq}}$  по реакции (42) в щелочных растворах может повысить выход СХЛ по нескольким направлениям. Например, замена реакции (35) на реакцию (34) при большом избытке ионов  $\text{OH}^-$  может повлиять на выход ионов  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$  в ходе сонолиза. Кроме того, в схеме СХЛ появится дополнительная эффективная хемилюминесцентная реакция (37). Следует далее отметить, что неучтенная ранее реакция (43):



являясь «темновой», поскольку в ней идет расходование  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  без возбуждения, наряду со «световой» реакцией (40) оказывает влияние на установление квазистационарной концентрации  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  в ходе сонолиза, от которой зависит интенсивность СХЛ. При этом даже если в результате конвертации  $\text{H}$  в  $e_{\text{aq}}$  квазистационарная концентрация  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  существенно не изменится, замена «темнового» пути (43), по которому расходовалась часть этих ионов, на «световой» путь (37) может привести к увеличению интенсивности СХЛ.

При рассмотрении механизма сонолиза и СХЛ в щелочных растворах необходимо отметить наличие еще одной реакции радикальной конвертации. Так, радикал  $\text{OH}$  преобразуется в ион-радикал  $\text{O}^-$  вследствие электролитической диссоциации [132, 141]:



Этот продукт является сильно гидратированным анионом, т.е. его можно рассматривать вместе с гидратной оболочкой, и результат реакции (44) можно записать и в виде образования аддукта  $O^{\cdot-} \cdot H_2O$ . Данный ион-радикал сохраняет свою окислительную функцию, в частности, реагирует с катионами [132]:



В некоторых случаях скорость реакций  $O^{\cdot-}$  с катионами даже выше соответствующих скоростей реакций с ними  $OH^-$  [132]. Таким образом, реакция (45) является аналогом и заменяет реакцию (36), не меняя существенно ее роли в механизме СХЛ.

Ожидаемый от подщелачивания раствора эффект увеличения интенсивности СХЛ, действительно, существует. На рисунке 27 показана зависимость интенсивности многопузырьковой СХЛ от концентрации  $NaOH$ .

Видно, что с ростом концентрации щелочи интенсивность СХЛ рутения увеличивается в 4 и более раз с выходом на насыщение кривой в области более 0.3-0.4 М  $NaOH$ . Поэтому рост интенсивности СХЛ логично связать с повышением выхода образования  $*Ru(bpy)_3^{2+}$  из-за повышения выхода  $e_{aq}^-$ . Однако возможно и другое объяснение. Известно, что хемилюминесценция (ХЛ) рутения(II) возникает и при восстановлении рутения(III) непосредственно в реакции с  $OH^-$  [142].

Для проверки этого механизма действия  $OH^-$  провели эксперименты по сравнению интенсивностей СХЛ рутения(II) и хемилюминесценции при восстановлении рутения(III) в щелочных растворах  $NaOH$  и  $KOH$  с концентрацией 0.3 М (область насыщения интенсивности СХЛ по рисунку 27) при разных начальных концентрациях  $Ru(bpy)_3^{3+}$ . Оказалось, что, в условиях идентичных условиям регистрации СХЛ в максимуме спектра люминесценции рутения(II), при добавлении в растворы щелочи (0.3 М, 20 мл) раствора рутения(III) ( $10^{-7}$ - $10^{-4}$  М 0.2 мл) для смеси растворов с концентрацией рутения(III)  $10^{-9}$  М (с учетом разбавления) хемилюминесценция не регистрируется. Только начиная с концентрации рутения(III) равной  $10^{-8}$  М, регистрируются достаточно интенсивные кратковременные (менее 0.3 сек) вспышки свечения. При

концентрации менее  $10^{-8}$  М амплитуда вспышек ХЛ была меньше 5 % от интенсивности стационарной СХЛ, и только при концентрации рутения(III) более  $10^{-7}$  М амплитуда вспышек ХЛ становилась выше интенсивности стационарной СХЛ. Из этих данных можно заключить, что, при квазистационарной концентрации интермедиата сонолиза  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$   $10^{-9}$  М и менее, его реакция с ионом  $\text{OH}^-$  будет иметь интенсивность, намного меньшую реально регистрируемой интенсивности стационарной СХЛ.

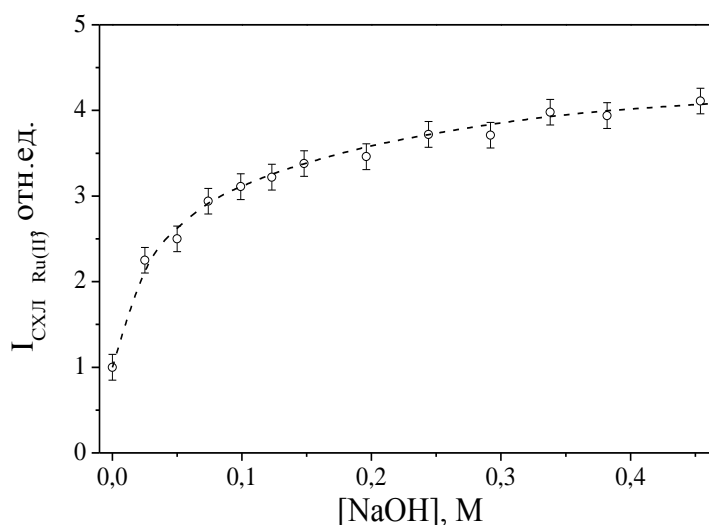
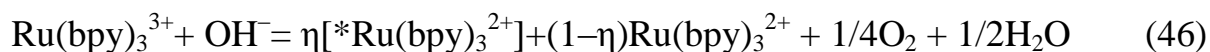


Рисунок 27 – Влияние добавок  $\text{NaOH}$  на интенсивность полосы  $\text{Ru(II)}^*$  в максимуме 613 нм при сонолизе насыщенных аргоном водных растворов  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$  ( $10^{-4}$  М)

Для более точных оценок нами был также непосредственно измерен выход возбуждения  $\eta$  в данной по данным [143] сложной реакции (46):



Очевидно, в условиях подавляющего избытка  $\text{OH}^-$  кратковременные вспышки ХЛ связаны с полным быстрым восстановлением рутения(III). Однако механизм данной реакции достаточно сложен, и пока трудно сказать, на какой элементарной стадии появляется в ней ион  $*\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . В работе [143] найдено, что в области концентраций  $\text{OH}^-$  равной 0,01-0,5 М реакция идет

предпочтительно по закону первого порядка относительно  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}]$ , однако с более сложной наблюдаемой константой скорости  $k_{\text{obs}}$ :

$$k_{\text{obs}} = k_a[\text{OH}^-] + k_b[\text{OH}^-]^2,$$

где  $k_a = 148 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_b = 138 (\text{M})^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$ .

Таким образом, в растворах с  $[\text{OH}^-] = 0.3 \text{ M}$  скорость реакции (46) можно оценить как  $V_{46} \approx 60[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}] \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$ , а интенсивность ХЛ для нее  $I_{\text{CL}} = \phi \cdot \eta_{46} \cdot V_{46}$ , Эйнштейн  $\cdot \text{c}^{-1}$ , где  $\phi = 0,05$  – квантовый выход фотолюминесценции  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  [144].

Для измерения выхода возбуждения длительность вспышки ХЛ повысили до 0.6 с снижением концентрации  $\text{OH}^-$  до 0.01 M (нижнего предела указанного выше интервала) при  $[\text{Ru}(\text{III})] = 6.25 \cdot 10^{-8} \text{ M}$  с получением кинетической кривой, пригодной для интегрирования по площади и оценки светосуммы реакции. Оценив сравнением с эталоном свечения эту светосумму, вычислили выход возбуждения реакции (46)  $\eta_{46} = 5.3 \cdot 10^{-8}$ .

Методом сравнения с эталоном свечения была также измерена скорость процесса генерации ионов  $^*\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  ( $\eta_{\text{SCL}} \cdot V_{\text{SCL}}$ ), обеспечивающего регистрируемую нами интенсивность стационарной СХЛ  $I_{\text{SCL}} = \phi \cdot \eta_{\text{SCL}} \cdot V_{\text{SCL}}$ . Оказалось, что  $\eta_{\text{SCL}} \cdot V_{\text{SCL}} = 4.1 \cdot 10^{-13} \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$ . Таким образом, для обеспечения наблюдаемой интенсивности СХЛ в предположении, что она возникает только по реакции (46) интермедиата сонолиза  $\text{Ru}(\text{III})$  с ионом  $\text{OH}^-$ , необходимо, чтобы  $\eta_{46} \cdot V_{46} = \eta_{\text{SCL}} \cdot V_{\text{SCL}}$ . В этом случае квазистационарная концентрация  $[\text{Ru}(\text{III})]_q$  должна быть равной  $1.3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ . Как будет показано далее, реально достижимая концентрация рутения(III) при наших экспериментальных условиях сонолиза меньше на несколько порядков.

Для оценки возможных концентраций ответственных за СХЛ интермедиатов сонолиза  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$  и  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ , нами была далее оценена скорость генерации основных продуктов сонолиза молекул воды, а именно,  $\text{H}$ ,  $\text{OH}$ , а также  $e_{\text{aq}}$  и  $\text{O}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  в щелочных растворах, при описанных в экспериментальной части работы параметрах ультразвукового воздействия. С этой целью провели эксперименты по расходованию иона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  в



зависимости от концентрации  $\text{OH}^-$ , как это было сделано в работе [140]. В отличие от  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , концентрация которого в растворе при сонолизе не меняется, ион  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , реагируя с  $e_{\text{aq}}$  и  $\text{H}$ , расходуется с накоплением  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Убыль концентрации  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  легко проследить спектрофотометрически. Построенная по полученным данным кривая расхода  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  приведена на рисунке 28.

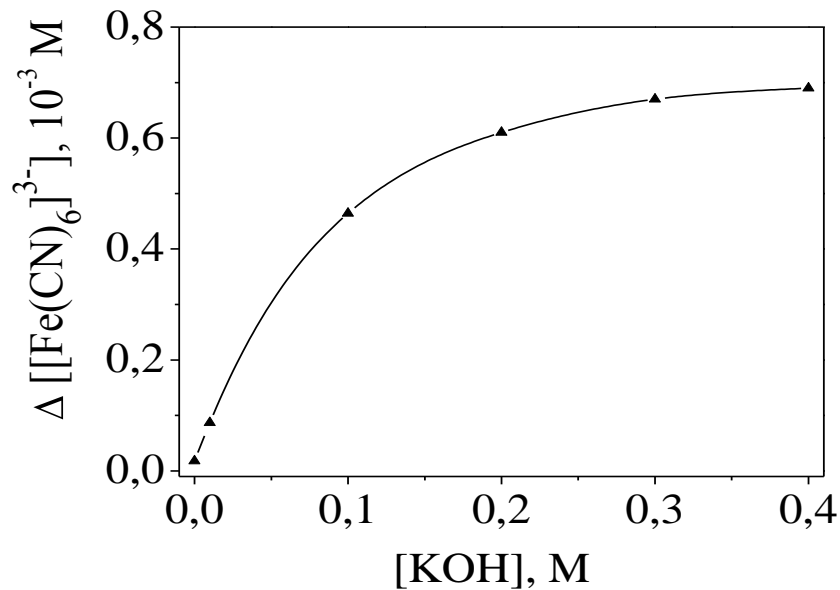


Рисунок 28 – Зависимость убыли  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  от концентрации  $\text{KOH}$  при обработке ультразвуком в течение 60 минут (20 кГц,  $P = 20$  Вт) в насыщенных аргоном водных растворах. Начальная концентрация  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$

Из этого рисунка видно, что в нейтральных растворах снижения концентрации акцептора  $\text{H}$  иона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  при сонолизе практически нет. С увеличением концентрации  $\text{KOH}$  расход увеличивается, достигая насыщения в области 0,3-0,4 М. Очевидно, это соответствует полному подавлению обратной реакции окисления радикалом  $\text{OH}$  иона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , возникающего при восстановлении  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , которая не позволяет получить расход  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  в нейтральных и кислых растворах вследствие высокой константы ( $1,2 \cdot 10^{10} \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$  [140]) этой обратной реакции. Действительно, отдельные эксперименты

подтвердили отсутствие появления  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  при сонолизе щелочного (0.3 М КОН) раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

Полученные результаты аналогичны результатам работы [140], но с меньшей величиной снижения концентрации акцептора, чем в этой работе, за одинаковое время сонолиза (1 час). В наших экспериментах при начальной концентрации  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  равной  $2 \cdot 10^{-3}$  М, при концентрации конвертирующего Н в  $e_{\text{aq}}$  иона  $\text{OH}^-$  равной 0.3 М, расход составил  $0.69 \cdot 10^{-3}$  М. При отсутствии обратной реакции это соответствует средней скорости реакции между  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  и восстановителями ( $e_{\text{aq}}$  и Н) за этот период равной  $1.92 \cdot 10^{-7}$  М·с<sup>-1</sup>. В то же время данная предельная скорость расхода  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  равна и скорости поступления радикалов  $V_0$  в раствор в процессе  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$  в сонохимической системе (Схема 2). В квазистационарном приближении в рамках этой простой схемы реакций, учитывающих только реакции радикалов с акцепторами, лимитирующими скорость их гибели, с учетом констант скоростей этих реакций получаем среднее значение квазистационарной концентрации  $e_{\text{aq}}$  равное  $9.6 \cdot 10^{-15}$  М (см расчет по Схеме 2).

В работе [140] для начальной концентрации  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  равной  $5 \cdot 10^{-3}$  М получили расход  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  равный  $3.5 \cdot 10^{-3}$  М. Этот расход соответствует средней скорости реакции за 1 час  $9.7 \cdot 10^{-7}$  М·с<sup>-1</sup>, а для средней квазистационарной концентрации  $e_{\text{aq}}$  получаем значение  $1.9 \cdot 10^{-14}$  М.

Полученные данные являются удовлетворительным свидетельством генерации  $e_{\text{aq}}$  в нашей сонохимической системе. Меньшие значения расхода акцептора и средней концентрации  $e_{\text{aq}}$  по сравнению с работой [140], можно отнести на счет меньшей производительности сонолиза в нашей системе. Это может быть связано с меньшей частотой ультразвука (20 кГц вместо 355 кГц в работе [140]). По данным [140], выход продуктов сонолиза воды максимален именно в области частот около 300-500 кГц, уменьшаясь при отклонении от этой оптимальной области в сторону более низких или высоких частот.

Реакция	Константа скорости ( $M^{-1} \cdot c^{-1}$ ) [140]	Скорость
0 $H_2O \rightarrow H + OH$	–	$V_0$
1 $H + OH^- \rightarrow e_{aq} + H_2O$	$k_1 = 1.8 \cdot 10^7$	$V_1 = k_1[H][OH^-]$
2 $H + Fe(CN)_6^{3-} \rightarrow H^+ + Fe(CN)_6^{4-}$	$k_2 = 6.3 \cdot 10^9$	$V_2 = k_2[H][Fe(CN)_6^{3-}]$
3 $e_{aq} + Fe(CN)_6^{3-} \rightarrow H^+ + Fe(CN)_6^{4-}$	$k_3 = 3.0 \cdot 10^9$	$V_3 = k_3[e_{aq}][Fe(CN)_6^{3-}]$

Схема 2 – Реакции, лимитирующие концентрацию радикалов и расход  $Fe(CN)_6^{3-}$  в приближении квазистационарных концентраций для водного раствора  $2 \cdot 10^{-3}$  М  $K_3[Fe(CN)_6]$  и 0.3 М КОН

**Расчет по схеме 2.** В приближении квазистационарного равновесия для  $H$  и  $e_{aq}$ :  $V_0 = V_1 + V_2$ ,  $V_1 = V_3$ , а  $V_2 + V_3 = 1.92 \cdot 10^{-7} M \cdot c^{-1} = V_0$ . Подставляя числовые значения констант скоростей в эти уравнения, получим значения для квазистационарных концентраций  $[H]_q = 1.07 \cdot 10^{-14}$  М,  $[e_{aq}]_q = 0.9[H] = 0.96 \cdot 10^{-14}$  М. Скорость реакции генерации  $e_{aq}$   $V_1 = 5.76 \cdot 10^{-8} M \cdot c^{-1}$ .

При замене в растворе  $2 \cdot 10^{-3}$  М  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  на  $10^{-4}$  М  $Ru(bpy)_3^{2+}$  (константа скорости реакции последнего с  $e_{aq}$   $k = 5.8 \cdot 10^{10} M^{-1}c^{-1}$  [145]) можно ожидать примерно той же скорости реакции восстановления рутения(II), что и для случая  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ . Это также указывает на существование в растворах  $Ru(II)$   $10^{-4}$  М при сонолизе в наших условиях квазистационарной концентрации  $e_{aq}$  порядка  $10^{-14}$  М.

Дальнейшие расчеты основаны на схеме реакций, важных для СХЛ и приведенных в литературе значений констант скорости для них (Таблица 3). Кроме уже упомянутых реакций (42, 34-38; 40; 44-46) в этой таблице приведены также реакции (47-53). Эти реакции необходимы для адекватного описания СХЛ ввиду следующих обстоятельств.

Таблица 3 – Реакции и константы скорости реакций в насыщенном аргонном водном растворе 0.3 М  $\text{OH}^-$  и  $10^{-4}$  М  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$

№ реакции	Реакция	k, $\text{M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$ или $\text{c}^{-1}$	Ссылка
34	$\text{Ru(II)} + e_{\text{aq}} \rightarrow \text{Ru(I)}$	$5.8 \cdot 10^{10}$	[145]
35	$\text{Ru(II)} + \text{H} \rightarrow \text{Ru(I)} + \text{H}^+$	$\geq 4.6 \cdot 10^{3\text{a}}$	–
36	$\text{Ru(II)} + \text{OH} \rightarrow \text{Ru(III)} + \text{OH}^-$	$\leq 2.2 \cdot 10^{4\text{a}}$	–
37	$\text{Ru(III)} + e_{\text{aq}} \rightarrow \text{Ru(II)}$	$6.0 \cdot 10^{10}$	[147]
38	$\text{Ru(III)} + \text{H} \rightarrow \text{Ru(II)} + \text{H}^+$	$4.5 \cdot 10^9$	[135]
40	$\text{Ru(I)} + \text{Ru(III)} \rightarrow 2 \text{Ru(II)}$	$3.4 \cdot 10^9$	[135]
42	$\text{H} + \text{OH}^- \rightarrow e_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}$	$1.8 \cdot 10^7$	[132]
44	$\text{OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1.2 \cdot 10^{10}$	[132]
45	$\text{Ru(II)} + \text{O}^- \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ru(III)} + 2 \text{OH}^-$	$\leq 2.2 \cdot 10^{4\text{a}}$	–
46	$\text{Ru(III)} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Ru(II)} + \text{products}$	$60^{\text{b}}$	[143]
47	$\text{Ru(I)} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{products}$	$0.2^{\text{b}}$	[148]
48	$\text{Ru(II)} + \text{H} \rightarrow \text{Ru(II)-H}$	$9.5 \cdot 10^9$	[149]
49	$\text{Ru(II)} + \text{OH} \rightarrow \text{Ru(II)-OH}$	$8.0 \cdot 10^9$	[150]
50	$\text{Ru(II)} + \text{O}^- \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ru(II)-OH} + \text{OH}^-$	$\geq 10^{10\text{c}}$	–
51	$2 \text{Ru(II)-OH} \rightarrow \text{products}$	$(1-2) 10^7$	[143]
52	$\text{Ru(I)} + \text{OH} \rightarrow \text{Ru(II)} + \text{OH}^-$	$\leq 4.5 \cdot 10^{9\text{d}}$	–
53	$\text{Ru(I)} + \text{O}^- \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ru(II)} + 2\text{OH}^-$	$\leq 4.5 \cdot 10^{9\text{d}}$	–

a) оценка по результатам расчетов;

b) константы скорости первого (псевдопервого) порядка,  $\text{c}^{-1}$ ;

c) гипотетическая экстраполяция на основе реакции (49).

d) гипотетическая экстраполяция на основе реакции (38).

Реакции восстановления (35) и окисления (36) комплекса  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  встречаются в литературе, а также представлены нами в предыдущих разделах и работах по СХЛ рутения(II) [134,146] в виде, который предусматривает непосредственный перенос электрона от восстановителя на комплекс, или от него

на окислитель. Однако такие процессы, характерные для многих других окислителей и восстановителей комплекса  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , в случаях Н и ОН сильно затруднены. Предпочтительным является образование аддуктов  $\text{Ru}(\text{II})\text{-H}$  и  $\text{Ru}(\text{II})\text{-OH}$  (реакции 48; 49), в которых радикальные продукты непосредственно атакуют и связываются с одним из бипиридилных фрагментов, т.е. более подробную структуру аддуктов необходимо записать как  $\text{Ru}(\text{II})(\text{bpy})_2(\text{bpy}\text{-H})$  и  $\text{Ru}(\text{II})(\text{bpy})_2(\text{bpy}\text{-OH})$ . Именно для этих реакций установлено наличие высоких констант скоростей взаимодействия Н и ОН с  $\text{Ru}(\text{II})$ , близких к величине  $10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  [149,150] (Таблица 3). Интересно, что реакция (46) между комплексом  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  и ионом  $\text{OH}^-$  также ведет к первичному формированию интермедиатного аддукта, аналогичного аддукту  $\text{Ru}(\text{II})\text{-OH}$ , образуемого по реакции (49) [145]. Кроме того, для этой реакции с участием промежуточного аддукта характерен, как было нами установлено, очень небольшой выход возбуждения конечного продукта  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Полагаем, что и гипотетические реакции Н и ОН аддуктов рутения(II), являющиеся аналогами эффективных (для образования  $^*\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ) реакций с переносом электрона (40) и (37), но требующие в отличие от них существенной реорганизации структуры реагентов, вряд ли способны генерировать  $^*\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  с высоким выходом. В противном случае, например, высокие скорости генерации интермедиатов, в том числе  $\text{Ru}(\text{I})$  по реакции (34) и  $\text{Ru}(\text{II})\text{-OH}$  по реакции (49), определяют и высокую скорость реакции  $\text{Ru}(\text{I}) + \text{Ru}(\text{II})\text{-OH} \rightarrow \text{Ru}(\text{II}) + ^*\text{Ru}(\text{II}) + \text{OH}^-$ , гипотетического аналога хемилюминесцентной реакции (40), практически близкую к найденной нами общей скорости генерации продуктов сонолиза. А эта скорость более чем на 5 порядков выше оцененной по интенсивности СХЛ скорости процесса генерации комплекса  $^*\text{Ru}(\text{II})$ .

В силу этого, скорее всего сонохемилюминесценция, обусловлена реакциями (40) и (37), а появление ключевых ее интермедиатов  $\text{Ru}(\text{I})$  и  $\text{Ru}(\text{III})$  определяется реакциями (35; 36 и 34). При этом реакция (34) имеет место с известной высокой константой скорости. В то же время, реакции (35,36) являются минорными на фоне определяющих скорость взаимодействия радикалов с  $\text{Ru}(\text{II})$

реакций (48; 49) с высокими константами. Константы скорости для реакций (35; 36) составляют малую долю от констант скорости реакций (48; 49) и точные их значения неизвестны.

Отметим также, что в таблице не приведены данные по известным высоким ( $(1-3) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [132]) константам скорости реакций взаимодействия основных радикальных продуктов  $\text{H}$ ,  $e_{\text{aq}}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{O}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  между собой. Эти реакции значимы в ближайшей окрестности кавитационных пузырьков, где высоки локальные концентрации радикалов. Здесь реакции рекомбинации радикалов конкурируют с реакциями между данными радикалами и мощным их акцептором  $\text{Ru(II)}$ . Однако это обстоятельство не отменяет динамического равновесия между скоростью генерации радикальных продуктов и других интермедиатов и скоростью их расходования в различных реакциях. Именно это равновесие обеспечивает постоянную интенсивность СХЛ. Данное равновесие, как видно из дальнейших оценок, обеспечивается при очень низких квазистационарных концентрациях  $\text{H}$ ,  $e_{\text{aq}}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{O}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ . При этих концентрациях скорости реакций взаимодействия радикалов между собой очень низки и могут не учитываться в приближении квазистационарного равновесия. Эти реакции обеспечивают быстрое снижение высоких уровней локальных концентраций до уровней, когда реакции радикалов с присутствующим в большом избытке ( $10^{-4} \text{ M}$ ) основным их акцептором, а именно, с  $\text{Ru(II)}$ , становятся лимитирующими скорость их гибели.

С учетом изложенного, был проведен кинетический анализ схемы реакций и проведены вычисления квазистационарных концентраций интермедиатов, принимающих участие в процессе СХЛ, как для щелочных, так и нейтральных растворов (Таблица 4). Оценки неизвестных констант скорости для реакций (35; 36; 45; 50; 52; 53) даны в Таблице 3. Подробное изложение расчетов дано в **Приложении А**. Полученные данные позволяют объяснить картину СХЛ и выяснить активирующую роль  $e_{\text{aq}}$  в щелочных растворах.

Таблица 4 – Квзистационарные концентрации интермедиатов сонолиза, М

Раствор	Интермедиаты					
	H	OH	$e_{aq}$	$O^{\cdot-} \cdot H_2O$	Ru(I)	Ru(III)
$10^{-4}$ М Ru(II), 0.3 М КОН	$3.0 \cdot 10^{-14}$	$5.3 \cdot 10^{-17}$	$2.8 \cdot 10^{-14}$	$\sim 1.9 \cdot 10^{-13}$	$8.1 \cdot 10^{-7}$	$\leq 1.5 \cdot 10^{-16}$
$10^{-4}$ М Ru(II)	$2.0 \cdot 10^{-13}$	$2.4 \cdot 10^{-13}$	–	–	$\geq 4.8 \cdot 10^{-14}$	$\leq 5.0 \cdot 10^{-10}$

Анализ полученных данных показывает, что доминирующей по (выходу свечения) реакцией СХЛ как в нейтральных, так и щелочных растворах является реакция (40). Остальные известные и гипотетически возможные в этих системах хемилюминесцентные реакции (37; 38; 46; 52; 53) не играют существенной роли (см. **Приложение А**). Таким образом, высказанное в начале обсуждения данного раздела предположение об активации СХЛ в щелочном растворе за счет появления гидратированного электрона и эффективной (для СХЛ) реакции (37), заменяющей неэффективную реакцию (38), оправдалось не полностью. Такая замена действительно есть, однако ее потенциал для повышения выхода свечения в системе оказался недостаточным. Видно, что активирующая СХЛ роль  $e_{aq}$  состоит в замене, как выяснилось, малопродуктивной для образования Ru(I) реакции (35), эффективной в этом плане реакцией (34) с соответствующим увеличением  $[Ru(I)]_q$  при подщелачивании, в миллионы раз. Эффект увеличения интенсивности СХЛ однако не столь внушителен. Вследствие увеличения концентрации Ru(I) растет и скорость расхода Ru(III) в результате увеличения скорости реакции диспропорционирования (40). Поскольку скорость поступления Ru(III) в раствор при подщелачивании (замене реакции (36) на реакцию (45)) меняется незначительно, но, по-видимому, слегка увеличивается, то устанавливается новое динамическое равновесие с меньшей относительно нейтрального раствора концентрацией  $[Ru(III)]_q$ , также в миллионы (но чуть меньше, чем для роста  $[Ru(I)]_q$ ) раз. В результате интенсивность СХЛ по реакции (40) увеличивается достаточно скромно – в 5 раз.

Дополнительным аргументом в пользу вывода об активирующей сонохемилюминесценцию роли  $e_{aq}$  является действие на СХЛ селективных акцепторов гидратированного электрона, а именно, иона  $NO_3^-$  и ацетона. Отдельная проверка показала, что эти акцепторы не влияют на интенсивность ХЛ по реакции (46). Из-за незначительности выхода  $e_{aq}$  в нейтральных растворах эти акцепторы не влияют и на интенсивность СХЛ, обусловленную только реакциями (35; 36; 40) в этих растворах. В тоже время, они почти полностью подавляет наблюдаемый в щелочном растворе прирост ее интенсивности (Рисунок 29).

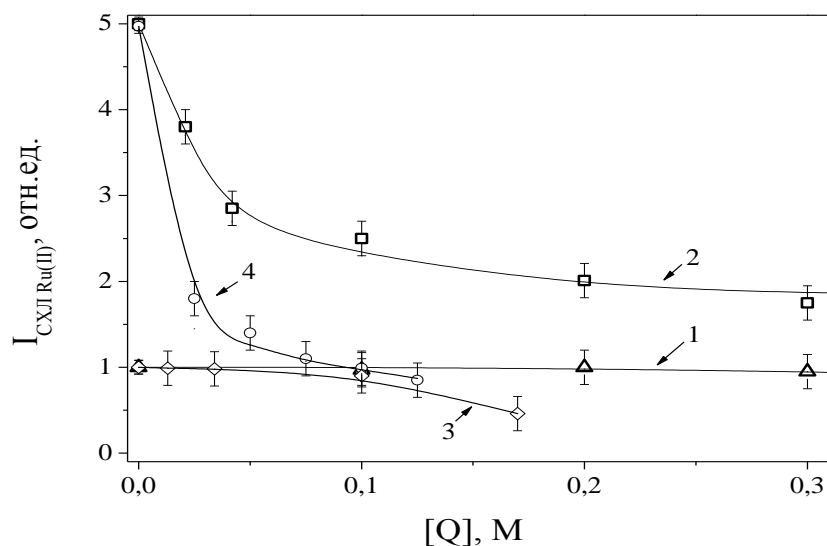


Рисунок 29 – Влияние добавок  $KNO_3$  и ацетона на интенсивность полосы  $Ru(II)^*$  в максимуме 613 нм при сонолизе насыщенных аргоном водных растворов  $Ru(bpy)_3Cl_2$  ( $10^{-4}$  M); 1, 3– МПСЛ в нейтральных растворах; 2, 4– МПСЛ щелочи 0.3 M

### 3.2.4 Некоторые особенности однопузырьковой сонохемилюминесценции $Ru(bpy)_3^{2+}$

Кроме отмеченной в разделе 3.2.1 роли механизма сонофотолюминесценции при однопузырьковом сонолизе, вклад которого в общую интенсивность свечения ионов  $Ru(bpy)_3^{2+}$  может варьироваться от нуля до  $2/3$ , необходимо отметить и



другие выявленные особенности, присущие непосредственно ОПСХЛ и отличающие ее от МПСХЛ рутения(II).

Прежде всего, необходимо отметить особую зависимость интенсивности свечения комплекса рутения от акустического давления (его амплитудного значения  $p_a$ ), действующего на пузырек. От этой величины зависит мощность поступающего и поглощаемого акустического излучения. Увеличение интенсивности свечения с ростом поступающей в жидкость энергии естественна. Такая прямо пропорциональная зависимость существует при МПСЛ воды или МПСХЛ рутения. Однако при многопузырьковом сонолизе поглощаемая мощность есть всегда усредненная величина, отражающая совокупное действие звуковых волн на облако движущихся пузырьков, где разные пузырьки могут подвергаться разному акустическому давлению. Зависимость интенсивности свечения от мощности ультразвука в этом случае может быть связана и с изменением количества пузырьков в облаке. В случае однопузырькового сонолиза поглощаемая мощность концентрируется на одном пузырьке, при этом, не существует простой пропорциональности между ней (или  $p_a$ ) и интенсивностью свечения. В особенности это касается распределения свечения между различными его компонентами, т. е. собственно ОПСЛ воды и ОПСХЛ комплекса рутения.

Давно известен факт скачкообразного появления интенсивной ОПСЛ воды при определенном значении  $p_a$  [60]. Этот факт связывают с установлением неподвижного состояния пузырька, стабилизирующегося в пучности стоячей волны обычно около  $p_a = 1.2$  бар. Иногда стабилизация, в зависимости от конструктивных особенностей резонатора, может наступать и при более низких значениях  $p_a$ . Важно, что ниже порога стабилизации пузырек совершает движения вокруг центра резонатора и практически не светится, хотя очень слабое свечение с интенсивностью менее  $10^{-3}$  от интенсивности стабильной ОПСЛ все же существует [153]. В наших экспериментах отсутствие континуума ОПСЛ воды для движущегося пузырька при  $p_a = 1.16$  бар иллюстрирует спектр 1 на рисунке 30. На этом спектре представлена лишь слабая полоса рутения(II) в области 613 нм, которая возникает только при наличии в воде  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Эта полоса

полностью обусловлена ОПСХЛ, т.к. СФЛ рутения не может иметь место из-за отсутствия континуума воды, который мог бы поглощаться и переизлучаться люминесцентной добавкой.

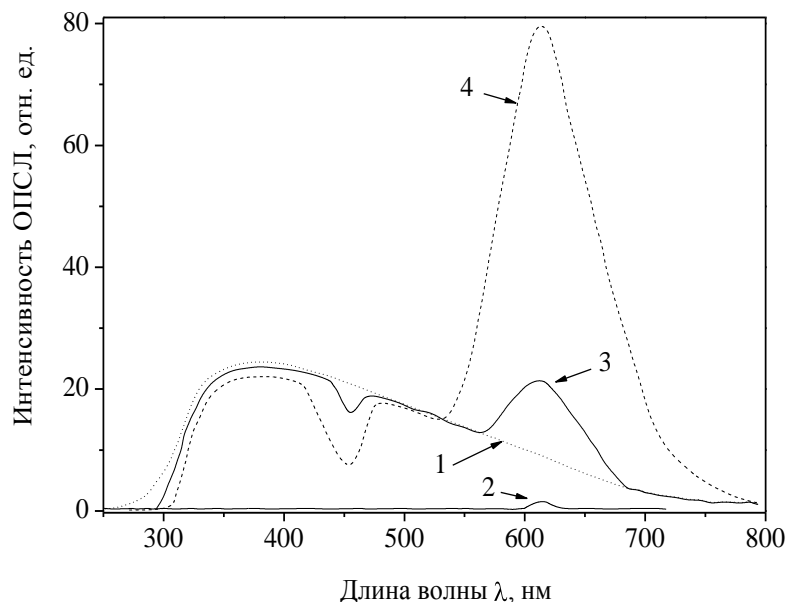


Рисунок 30 – СХЛ рутения при ОПСЛ: 1 – ОПСЛ ( $10^{-5}$  М),  $p=1.16$  бар;  
 2 – ОПСЛ чистой воды, 3 – ОПСЛ ( $10^{-5}$  М),  $p = 1.24$  бар;  
 4 – ОПСЛ ( $10^{-4}$  М),  $p = 1.32$  бар

Стабильный неподвижный пузырек с характерным континуумом ОПСЛ воды в наших экспериментах существовал при 1.2-1.21 бар. На фоне его длинноволнового «хвоста» регистрировалась и полоса рутения, более интенсивная, чем при 1.1-1.16 бар. С повышением  $p_a$  пузырек снова становился нестабильным, однако его движения уже не приводили к срыву имеющей место в этих условиях ОПСЛ-РД (ОПСЛ в режиме движения), интенсивность континуума которой мало менялась при увеличении акустического давления до 1.3-1.32 бар. Заметной разницы в интенсивности и спектрах ОПСЛ и ОПСЛ-РД не наблюдается. В наших экспериментах для пузырька в дегазированном, после насыщения аргоном, до достаточно глубокого вакуума растворе, было зарегистрировано увеличение интенсивности континуума не более чем на 10-12

%<sup>6</sup>. Однако, интенсивность полосы рутения (при неизменной его концентрации) возростала гораздо существенней (до трех и более раз) по сравнению с интенсивностью, характерной для стабильного пузырька. В разделе 3.2.1 с помощью добавки тушителя свечения - акцептора ОН радикалов KI был выявлен нетушимый предел, который был принят за уровень СФЛ, обеспечиваемый переизлучением рутением континуума ОПСЛ воды. Приведена зависимость интенсивности ОПСХЛ рутения за вычетом данной СФЛ (Рисунок 31). Никакого скачка интенсивности на порядки величины при стабилизации пузырька, как в случае континуума ОПСЛ воды, не наблюдается, хотя после этого момента интенсивность свечения нарастает гораздо быстрее, чем до него.

Вероятнее всего, увеличение интенсивности ОПСХЛ с ростом акустического давления следует связать с повышением выхода радикальных продуктов, поступающих из пузырька в раствор. Характерно, что СХЛ имеет место не только в режиме движущегося пузырька (до или после его стабилизации), но и непосредственно для неподвижного пузырька. Здесь надо вспомнить о моделях горячей оболочки и инъекции капель [31], предложенных для объяснения попадания нелетучих щелочногалоидных солей в горячий газовый объем пузырька. Считается, что деформации границы раздела жидкость-газ (нарушения сферичности) при трансляционных перемещениях пузырька с образованием поверхностных волн и микроструй, инжектирующих микрокапли раствора в объем пузырька, способствуют проникновению добавок через эту границу. Простое же испарение добавок через недеформированную границу из нагретого слоя раствора (горячей оболочки), прилегающего к пузырьку, малоэффективно. Многие экспериментальные результаты подтверждают это [30, 82, 152].

---

<sup>6</sup>В экспериментах по ОПСЛ в вакуумированной воде, регазированной до давления Ar 100 торр, регистрировалось более существенное увеличение интенсивности [90]. Зависимость интенсивности континуума от  $p_a$  при различных условиях требует дальнейших, более детальных исследований.

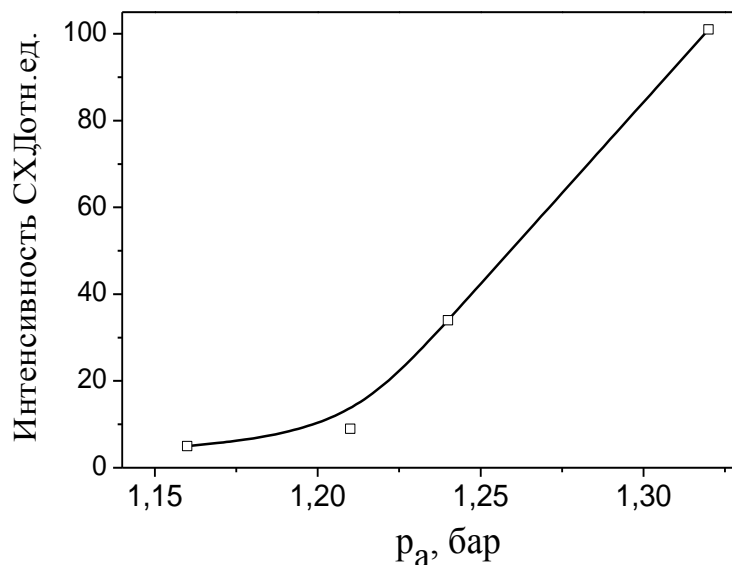


Рисунок 31 – Интенсивность СХЛ рутения ( $10^{-4}$  М) в зависимости от акустического давления

Вероятно, данные модели можно использовать не только для случая попадания добавок из раствора в пузырек, но и для случая выхода продуктов сонолиза из пузырька в раствор. Из полученных здесь данных видно, что, несмотря на увеличение  $p_a$ , переход от движущегося пузырька к неподвижному не сопровождается заметным увеличением интенсивности ОПСХЛ. В то же время, наличие ОПСХЛ для неподвижного пузырька само по себе говорит о возможности попадания продуктов из пузырька в раствор с некоторой вероятностью и при сферически симметричном пузырьке. Быстрый же рост интенсивности после стабилизации и перехода вновь к движениям пузырька, вероятно, в значительной мере обусловлен именно усилением деформационных явлений по мере интенсификации его движений, способствующих покиданию пузырька радикалами.

Кроме вклада СФЛ и сильной зависимости интенсивности ОПСХЛ от акустического давления для движущегося пузырька в области значений  $p_a$ , превышающих порог его стабилизации, необходимо отметить и несколько иную, по сравнению с МПСХЛ [134,146], чувствительность интенсивности свечения к акцепторам радикалов. В частности, селективный акцептор гидратированного

электрона  $\text{NO}_3^-$  ( $k_{\text{NO}_3^- + e_{\text{aq}}} = 9.6 \cdot 10^9$ ,  $k_{\text{NO}_3^- + \text{H}} = 6 \cdot 10^6$ ,  $k_{\text{NO}_3^- + \text{OH}} < 5 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  [132]) в нейтральных растворах не тушит МПСХЛ комплекса рутения. Тушения здесь нет, по крайней мере, до концентрации 0.2 М  $\text{KNO}_3$  (см. рисунок 29 в разделе 3.2.3). Однако ОПСХЛ при такой концентрации  $\text{KNO}_3$  для 1.16 бар (т.е. при отсутствии вклада СФЛ) тушится на треть величины. Данное тушение (с учетом постоянного вклада СФЛ) хоть и уменьшается по относительной величине, но имеет место и при повышении акустического давления до 1.3 бар (Таблица 5). Такие же эффекты (отсутствие тушения при МПСХЛ и его наличие при ОПСХЛ) оказались присущими и для другого селективного акцептора гидратированного электрона, а именно, ацетона. Изложенные факты могут свидетельствовать о наличии для ОПСХЛ некоторой доли реакций с участием  $e_{\text{aq}}$  не только в щелочных растворах, где его появление в условиях МПСХЛ обеспечивается только большим избытком  $\text{OH}^-$  по реакции конветрации  $\text{H} \rightarrow e_{\text{aq}}$ , но и в нейтральных растворах. Возможно, большая концентрация энергии при однопузырьковом сонолизе с более высокой достижимой температурой в фазе сжатия пузырька, по сравнению с температурой в пузырьках при МПСЛ, приводит к лучшей генерации заряженных частиц и поступлению электронов из пузырька в раствор, т. е. однопузырьковый сонолиз способствует генерации не только  $\text{OH}$  и  $\text{H}$ , но и  $e_{\text{aq}}$ . Но при этом, вероятно, возможно снижение выхода других радикальных продуктов сонолиза.

Данные выводы поддерживаются значительно менее слабым влиянием подщелачивания раствора на интенсивность ОПСХЛ, чем на интенсивность МПСХЛ. В последнем случае, добавление в раствор 0.3 М  $\text{KOH}$  приводит к увеличению интенсивности свечения до 5 раз (раздел 3.2.3). В случае ОПСХЛ влияние  $\text{KOH}$  гораздо скромнее. Для 1.16 бар интенсивность увеличивается всего в 2 раза, хотя с ростом  $p_a$  возможно усиление до 3.7 раз (Таблица 5). Существенно, что практически весь прирост интенсивности при этом тушится добавками  $\text{NO}_3^-$  до уровня свечения в нейтральном растворе в присутствии этого акцептора. Это подтверждает обусловленность роста интенсивности ОПСХЛ при подщелачивании раствора увеличением концентрации  $e_{\text{aq}}$ .

Таблица 5 – Влияние добавок на интенсивность люминесценции  $10^{-4}$  М  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$  при однопузырьковом сонолизе

$p_a$ , бар	Интенсивность, отн. ед. <sup>а)</sup>			
	Нет добавок	0.2 М $\text{KNO}_3$	0.3 М КОН	0.2 М $\text{KNO}_3$ +0.3 М КОН
1.16 <sup>б)</sup>	9	6	18	8
1.21	45 (19)	39 (13)	70 (44)	42 (16)
1.24	86 (60)	74 (48)	250 (224)	84 (58)
1.32	160 (134)	152 (126)	460 (434)	158 (132)

а) интенсивность ОПСХЛ + СФЛ при 613 нм за вычетом фона воды на данной длине волны; в скобках дано значение интенсивности без СФЛ (оценка интенсивности СФЛ по тушению  $10^{-3}$  М КІ в растворе без других добавок при 1.24 бар).

б) интенсивность СФЛ в этой строке равна нулю.

Таким образом, однопузырьковая сонохемилюминесценция в нейтральных и щелочных растворах  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$  в целом подчиняется тем же закономерностям, что и многопузырьковая сонохемилюминесценция и может быть описана предложенными для МПСХЛ в разделе 3.2.2 схемами реакций иона  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  в растворе с радикальными продуктами Н, ОН, возникающими в пузырьке при распаде низкотемпературной плазмы и поступающими в раствор преимущественно при интенсивных движениях пузырька, деформирующих его форму, хотя поступление этих продуктов с небольшим выходом возможно и для неподвижного пузырька. Однако, меньшее, чем при МПСХЛ, влияние конвертации  $\text{H} \rightarrow e_{\text{aq}}$  в щелочной среде на интенсивность ОПСХЛ рутения, сильное влияние на нее акцепторов  $e_{\text{aq}}$  указывают на возможную генерацию гидратированных электронов, способствующих повышению выхода сонохемилюминесценции рутения, непосредственно при однопузырьковом сонолизе нейтральных растворов, а не только в результате конвертации атомов Н в щелочных растворах, характерной для многопузырьковой

сонохемилюминесценции. Доказательству этой гипотезы посвящен следующий раздел.

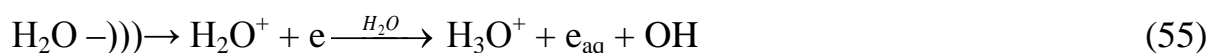
### 3.2.5 Одно- и многопузырьковая сонохемилюминесценция $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ , и доказательство прямой генерации гидратированного электрона при однопузырьковом сонолизе

При предыдущем изучении механизмов СХЛ рутения(II) всегда руководствовались тем, что при сонолизе молекул воды в кавитационных пузырьках имеет место гомолитический процесс [154]:



Именно радикалы Н и ОН, попадающие из пузырьков в объем раствора, инициируют большинство сонохимических реакций растворенных веществ<sup>7</sup>. К ним относятся окислительно-восстановительные превращения соединений металлов, органических веществ, металлокомплексных соединений [156]. Взаимодействием с радикалами в растворах обусловлена, в том числе, и яркая сонохемилюминесценция (СХЛ) люминола [123] или комплекса  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  в нейтральных водных растворах [134].

Процесс (54) характерен и для радиолиза. Это обеспечивает глубокую аналогию между сонолизом и радиолизом. Однако при радиолизе воды, кроме (54), существенным является также гетеролитический процесс (55) [132]:



Поэтому гидратированный электрон ( $e_{\text{aq}}$ ), наряду с Н и ОН, – это важнейший первичный продукт радиолиза воды. Однако, в числе продуктов

<sup>7</sup> Некоторые сонохимические реакции добавок в жидкостях связаны с их попаданием непосредственно в кавитационные пузырьки, особенно в случаях растворенных газов или других летучих веществ. Однако подобный процесс возможен и для малолетучих веществ. Об этом свидетельствует, например, образование при сонолизе водных растворов NaCl атомарного натрия, регистрируемое по излучению света атомами металла непосредственно из газовой фазы пузырьков [144].

сонолиза  $\text{H}_2\text{O}$  в водных растворах он не обнаружен [138]. В настоящее время считается, что  $e_{\text{aq}}$  возникает только как вторичный продукт сонолиза в щелочной среде, благодаря реакции (42) конвертации атома Н [140]:

Хотя  $e_{\text{aq}}$ , как и Н, является восстановителем, его участие в сонохимических реакциях может существенно изменить их выходы и даже направления. Например, наличие  $e_{\text{aq}}$  позволяет восстановить в щелочном растворе при многопузырьковом сонолизе ион  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  [140] (см. реакцию 3 схемы 2).

В нейтральном растворе, при наличии только Н и ОН, накопление иона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  за счет возможного восстановления атомом Н не имеет места [140].

Особая роль  $e_{\text{aq}}$  в сонохимических реакциях проявляется и в случае многопузырьковой СХЛ (МПСХЛ)  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . В щелочной среде интенсивность МПСХЛ намного выше, чем в нейтральной, благодаря именно образованию гидратированного электрона (раздел 3.2.3, [146]). Механизм влияния  $e_{\text{aq}}$  на МПСХЛ  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , которая в нейтральной среде обусловлена реакцией диспропорционирования (40) промежуточных продуктов сонолиза  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$  и  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ , как было установлено ранее, достаточно сложен. Однако главное заключается в замене малоэффективной для получения возбужденных (индекс \*) продуктов при наличии в нейтральной среде только атомов Н реакции (48) на реакцию прямого восстановления иона металла в комплекса с переносом электрона (34).

Кроме того, наличие  $e_{\text{aq}}$  ведет к хемилюминесцентной реакции (37), отсутствующей в нейтральной среде.

Важно отметить, что изложенные сведения об отсутствии прямой генерации  $e_{\text{aq}}$  при сонолизе воды и его участия в сонохимических реакциях только в щелочных растворах, основаны на изучении многопузырькового сонолиза. В то же время, при изучении однопузырьковой СХЛ  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  были обнаружены неожиданные факты, которые указывают на возможное участие  $e_{\text{aq}}$  в сонохимических реакциях для нейтральных водных растворов (раздел 3.2.2).

С целью доказательства справедливости данной гипотезы было проведено сравнение ОПСХЛ и МПСХЛ комплекса  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  в водных растворах.



Хемилюминесцентная реакция восстановления  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  гидратированным электроном (37), исследованная методом импульсного радиолиза, известна давно [135]. Как отмечалось, выход образования возбужденного продукта, т. е. эмиттера хемилюминесценции  $^*\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , в этой реакции (выход возбуждения)  $\eta = 0,4$  на каждый акт восстановления [135]. Не исключено, что другая реакция восстановления (38) также является хемилюминесцентной, однако выход возбуждения для нее не менее чем в 100 раз меньше, чем  $\eta$  для реакции (37) [135]. Кроме того, различаются и константы скорости этих реакций:  $k_{37} = 6 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  [147],  $k_{38} = 4.5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  [135]. Поэтому очевидно, что закономерности ОПСХЛ и МПСХЛ в растворах  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ , обусловленной восстановлением этого иона, могут различаться, если при однопузырьковом сонолизе в нейтральных растворах образуется гидратированный электрон, возникновение которого при многопузырьковом сонолизе нейтральных растворов не установлено [138]. Такие различия действительно наблюдаются.

На рисунке 32 приведены зависимости интенсивности ОПСХЛ в максимуме полосы люминесценции  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  613 нм от времени сонолиза при одинаковой начальной концентрации  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  ( $3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ) и разных значениях концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в растворе (кривые 1 и 2). Прямые 3 и 4 на данном рисунке показывают постоянную интенсивность СХЛ, которые существуют в растворе  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$   $3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ . Видно, что интенсивности СХЛ на кривых 1 и 2 снижаются и стремятся к уровням прямых 3 и 4, которого эти кривые достигают по прошествии длительного промежутка времени (около часа, на рисунке не показано). Постоянный уровень СХЛ в растворе  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  при стационарном сонолизе обусловлен наличием в этих растворах незначительных квазистационарных концентраций интермедиатов  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$  и  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ , постоянно образуемых из  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  в очень быстрых реакциях с радикальными продуктами сонолиза воды и расходуемых в хемилюминесцентной реакции (40). Эти реакции обеспечивают динамическое равновесие по концентрациям интермедиатов при постоянной скорости сонохимического разложения молекул воды. При этом квазистационарные концентрации интермедиатов рутения на много порядков

меньше, чем концентрация исходного  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , остающаяся в силу этого практически неизменной по ходу сонолиза. Тем не менее, данные ничтожные концентрации интермедиатов обеспечивают интенсивность сонохемиллюминесценции в объеме раствора, сравнимую с интенсивностью сонолюминесценции, испускаемой непосредственно пузырьком [155]. Меньший уровень свечения прямой 4 по сравнению с уровнем прямой 3, мы полагаем, вызван более сильным тушением СХЛ в более кислых растворах в результате лучшего акцептирования  $e_{\text{aq}}$  по реакции (56):



Данное тушение аналогично ранее отмеченному тушению однопузырьковой СХЛ  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  другими акцепторами  $e_{\text{aq}}$ : ацетоном и ионом  $\text{NO}_3^-$ . Как и в данных случаях, интенсивность многопузырьковой СХЛ ионом  $\text{H}^+$  не тушится.

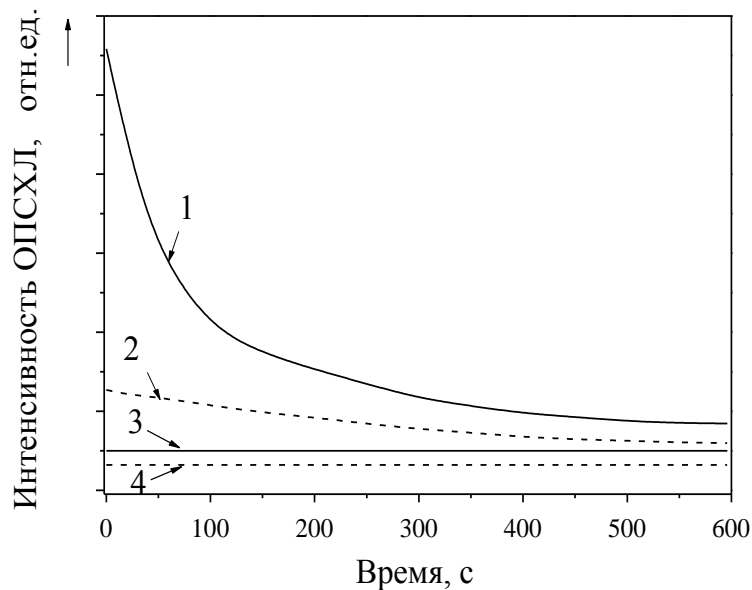


Рисунок 32 – Зависимость интенсивности ОПСХЛ в растворе  $3 \cdot 10^{-5}$  М  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  при  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ : 1 – 0.5 М и 2 – 0.005 М. Интенсивность ОПСХЛ в растворе  $3 \cdot 10^{-5}$  М  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  при  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ : 3 – 0.005 М и 4 – 0.5 М. Интенсивности измерялись при 613 нм за вычетом интенсивности континуума ОПСЛ воды

Совершенно иначе меняется со временем интенсивность СХЛ в полосе  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  при многопузырьковом сонолизе растворов  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  (Рисунок 33).

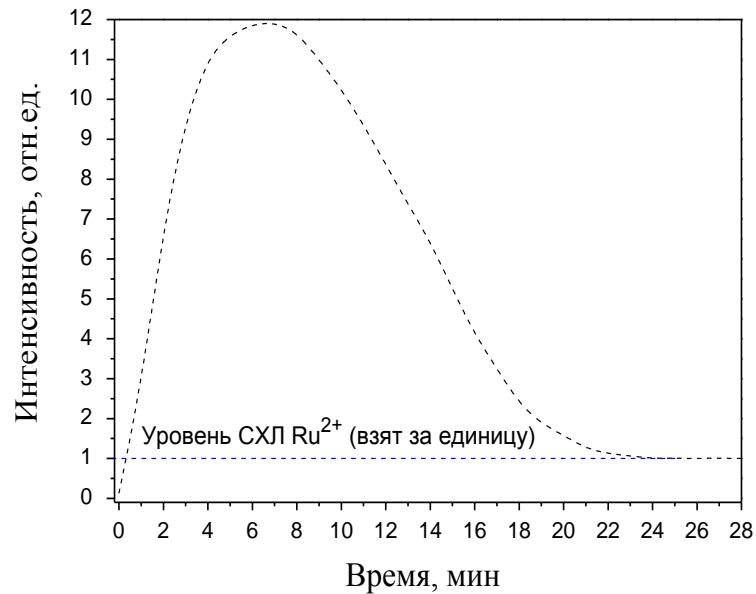


Рисунок 33 – Кинетика СХЛ раствора  $\text{Ru}^{3+}$  при 613 нм, при многопузырьковом сонолизе.  $P = 10$  Вт

В начальный момент МПСХЛ рутения вовсе отсутствует, потом она нарастает, проходит через максимум и снижается до постоянного уровня. Несмотря на столь поразительные различия в кинетике ОПСХЛ и МПСХЛ, очевидно, в обоих случаях сонолиза имеет место восстановление комплекса  $\text{Ru(III)}$  до двухвалентного состояния.

Действительно, спектрофотометрический контроль за концентрацией  $\text{Ru(bpy)}_3^{2+}$  в растворе по максимуму полосы его поглощения при 464 нм подтверждает это (Рисунки 34, 35). Различия в кинетике процессов восстановления при одно- и многопузырьковом сонолизе здесь также имеют место, хотя они не столь радикальны, как при регистрации СХЛ. Например, при многопузырьковом сонолизе на процесс восстановления не влияет концентрация кислоты (практическая идентичность кривых на рисунке 35), тогда как при однопузырьковом сонолизе, как и в случае регистрации СХЛ, кинетика образования  $\text{Ru(II)}$  от концентрации  $\text{H}^+$  зависит (Рисунок 34).

Следует отметить, что и кинетика МПСХЛ, как показали проверочные эксперименты, от концентрации кислоты не зависит. Обращает на себя внимание, что при малой концентрации кислоты ( $5 \cdot 10^{-3}$  М) на начальном этапе (примерно до

100 с), кинетика убывания интенсивности СХЛ (обращенная кривая, построенная по данным кривой накопления концентрации Ru(II) на рисунке 34) практически совпадает с кинетикой убывания концентрации Ru(III) в растворе.

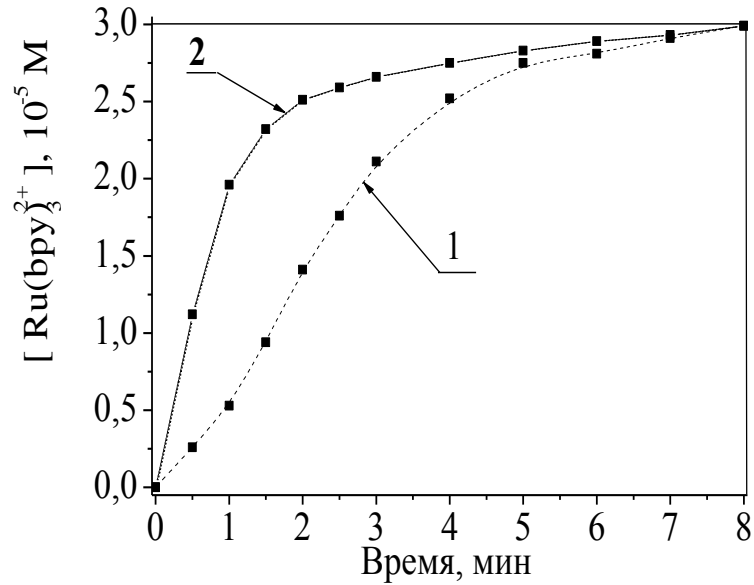


Рисунок 34 – Скорость перехода Ru(III) в Ru(II) при однопузырьковом сонолизе в растворах: 1– 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2– 5·10<sup>-3</sup> М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, [Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>3+</sup>]<sub>0</sub> = 3·10<sup>-5</sup> М, p<sub>a</sub> = 1.31 бар

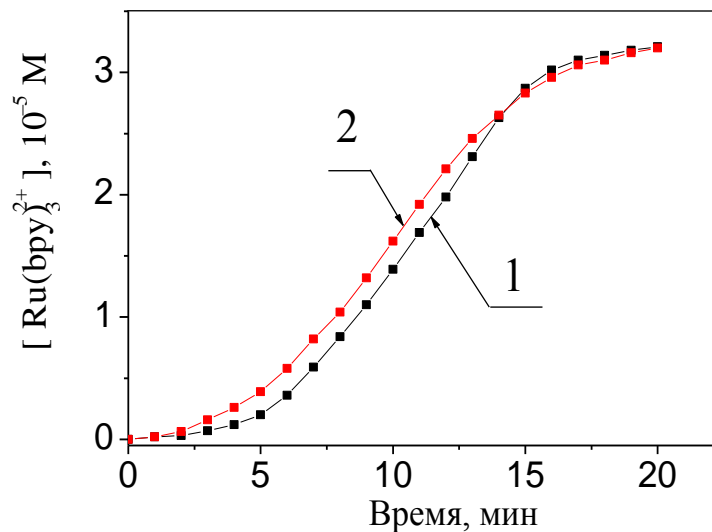


Рисунок 35 – Кинетика образования Ru(II) при многопузырьковом сонолизе растворов Ru(III) в 1–0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2–5·10<sup>-3</sup> М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, P = 20 В, [Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>3+</sup>]<sub>0</sub> = 3.7·10<sup>-5</sup> М

Полученные данные можно объяснить следующим образом. Убывающая после начала сонолиза интенсивность ОПСХЛ обусловлена тем, что хемилюминесценция здесь на начальном этапе главным образом возникает в реакции (37), поскольку гидратированный электрон является одним из важнейших продуктов однопузырькового сонолиза молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , поступающим из пузырька в раствор. Эта реакция, конечно, подавляется в присутствии  $\text{H}^+$  реакцией (55) с константой скорости  $2.3 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  [156].

Поэтому даже для кривой 1 на рисунке 34 имеет место реакция с остаточными количествами  $e_{\text{aq}}$ , не говоря о кривой 2. По мере появления в растворе по реакции (37) комплекса  $\text{Ru(II)}$ , идет также параллельная реакция восстановления его в реакции с  $e_{\text{aq}}$  (константа скорости для нее  $5.8 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  [145]). Образующийся при этом  $\text{Ru(I)}$  вступает также в новую хемилюминесцентную реакцию диспропорционирования (40), константа скорости для которой равна  $3.4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  [147]. На глубокой стадии сонолиза эта реакция становится доминирующей в СХЛ при постоянной концентрации  $\text{Ru(II)}$ , в который почти полностью переходит исходный  $\text{Ru(III)}$ , за исключением незначительных концентраций интермедиатов сонолиза  $\text{Ru(I)}$  и  $\text{Ru(III)}$ , обеспечивающих СХЛ в растворе  $\text{Ru(II)}$ .

При многопузырьковом сонолизе гидратированный электрон не образуется (по крайней мере, поступление электронов из пузырьков в раствор пренебрежимо мало). В силу этого, наличие в растворе  $\text{H}^+$ , селективного акцептора  $e_{\text{aq}}$ , мало влияет на СХЛ. Тем не менее, восстановление  $\text{Ru(III)}$  идет по реакции (35), хоть и несколько с меньшей скоростью, чем при взаимодействии с гидратированным электроном. Однако, из-за гораздо меньшего выхода возбуждения в данной реакции, возможная при этом хемилюминесценция остается ниже порога регистрации. Вот почему в самом начале сонолиза СХЛ отсутствует. В дальнейшем хемилюминесценция возникает в реакции диспропорционирования (40) после появления интермедиата  $\text{Ru(I)}$  вследствие сонолиза  $\text{Ru(II)}$  [148]. Интенсивность данной хемилюминесценции нарастает по мере накопления  $\text{Ru(II)}$ , соответственно и возникающего из нее  $\text{Ru(I)}$ , проходит через максимум и

уменьшается в результате исчерпания исходного Ru(III), до уровня, соответствующего уровню стационарной СХЛ в растворе Ru(II).

Из рисунка 32 видно, что начальная интенсивность ОПСХЛ и скорость ее уменьшения растут с уменьшением концентрации кислоты, что соответствует увеличению доли  $e_{aq}$ , участвующей в реакции (37) и снижению этой доли в конкурентной реакции (56). Очевидно, что начальная интенсивность СХЛ при однопузырьковом сонолизе должна быть наивысшей в нейтральном растворе. Однако, синтезировать Ru(III) в таком растворе не удастся. Время жизни Ru(III) при понижении кислотности сильно уменьшается [135]. Поэтому нам не удалось рассмотреть кинетику СХЛ в растворах с концентрацией кислоты менее  $5 \cdot 10^{-3}$  М, хотя это и было желаемой задачей. Тем не менее, полученные результаты по влиянию кислотности на ОПСХЛ убеждают в правильности предположения о непосредственной генерации  $e_{aq}$  при однопузырьковом сонолизе в нейтральном растворе.

Справедливость этого утверждения подтвердили также результаты по однопузырьковому сонолизу растворов  $K_3[Fe(CN)_6]$  (Рисунок 36). В противовес данным по многопузырьковому сонолизу иона ферроцианида, где восстановление его в феррицианид имеет место лишь в щелочном растворе [140], при однопузырьковом сонолизе восстановление прекрасно идет и в нейтральном растворе. В щелочном растворе 0.3 М КОН, где достигается максимальный выход восстановления вследствие конверсии по реакции (42) [140], средний выход восстановления  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  за один час повышается в два раза по сравнению с выходом в нейтральном растворе. Отсюда можно сделать вывод, что выход гидратированного электрона сопоставим с выходом атома H. Если учесть, что в наших экспериментальных условиях стационарного сонолиза средняя скорость убыли концентрации  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  по реакции с  $e_{aq}$  должна быть равна скорости генерации  $e_{aq}$ , то данным рисунка 36 эта скорость составляет  $2.15 \cdot 10^{-7}$  М·с<sup>-1</sup>. При данной скорости генерации, в растворе 0.005 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> может существовать квазистационарная концентрация  $e_{aq}$ , расходуемого в реакции (56), равная  $9.3 \cdot 10^{-$

<sup>16</sup> М. Скорость реакции (37) при такой концентрации гидратированного электрона и концентрации  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$   $3 \cdot 10^{-5}$  М должна составлять  $V_{37} = 1.67 \cdot 10^{-9}$  М·с<sup>-1</sup>.

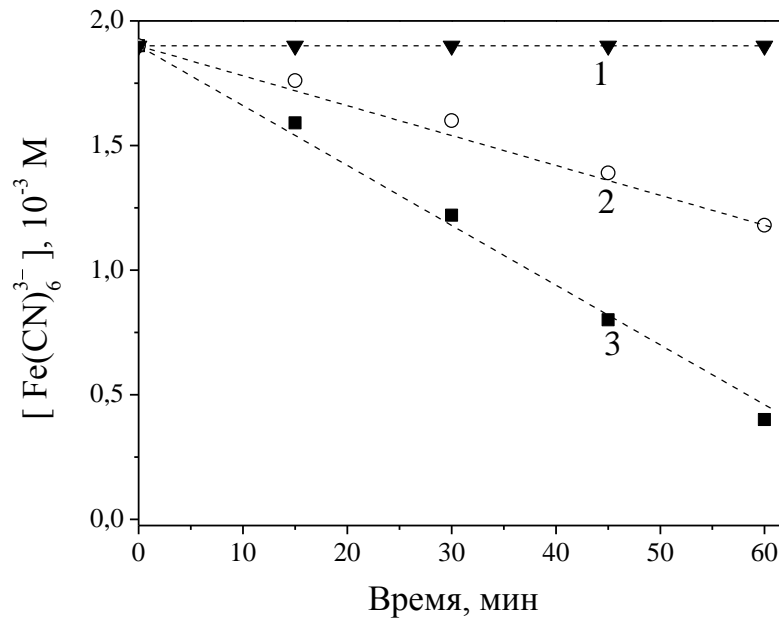


Рисунок 36 – Расход  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  при однопузырьковом сонолизе в кислой, нейтральной и щелочной среде  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]_0 = 1.9 \cdot 10^{-3}$  М,  $p_a = 1.31$  бар,  $[\text{KOH}] = 0.3$  М;  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.5$  М

В то же время, скорость расходования  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  (равная скорости накопления  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ), определенная по наклону кривой 1 рисунок 34 на начальном участке равна  $2.9 \cdot 10^{-7}$  М·с<sup>-1</sup>. Это более чем на 2 порядка больше скорости  $V_{37}$ . Очевидно, наблюдаемая скорость снижения интенсивности СХЛ кривой 1 на рисунке 32, примерно равная скорости расходования  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  по спектрофотометрическим данным, отражает суммарную скорость восстановления рутения(III) в реакциях с  $e_{\text{aq}}$  и  $\text{H}$ , т.е.  $V_{37} + V_{43}$ . При этом, скорость  $V_{37}$  мала по сравнению с  $V_{43}$ , так как гидратированный электрон главным образом расходуется в конкурентной по отношению к реакции (37) реакции (55). Поэтому, фактически СХЛ по реакции (37), идущая с малой скоростью, «следит» за более быстрым суммарным процессом восстановления, отражая изменение

концентрации рутения(III) в соответствие с ним. Возможная хемилюминесценция по реакции (38), как уже было показано фактом отсутствия свечения на начальном этапе восстановления рутения(III) при многопузырьковом сонолизе (в отсутствие гидратированного электрона), имеет слишком низкую интенсивность и не влияет на интенсивность СХЛ, определяемую только реакцией (61).

Полученные данные свидетельствуют о возможности гетеролитического разложения молекул воды и прямой генерации электронов в газонаполненном пузырьке при однопузырьковом сонолизе. Этому, по-видимому, как уже отмечалось, способствует высокая степень сжатия газопаровой смеси в пузырьке, достигаемая при однопузырьковом сонолизе в отличие от многопузырькового. В результате повышается степень ионизации образующейся в пузырьке низкотемпературной плазмы и концентрация ее электронной компоненты, попадающей в заметном количестве в объем раствора с последующей гидратацией инжектированных «сухих» электронов. Выход гидратированных электронов сопоставим с выходом атомов H.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате изучения процессов активации и тушения сонолюминесценции и сонохемилюминесценции при сонолизе водных растворов соединений ионов металлов – Tb(III), Ru(II, III), имеющих место вследствие изменения температуры раствора, добавления традиционных активаторов и тушителей люминесценции, выявлены основные механизмы этих процессов:

- существование (при достаточно высокой концентрации соединений металлов более  $10^{-2}$  М) внутрипузырькового возбуждения и люминесценции ионов металла по механизму ударных столкновений с горячими частицами;

- наличие, при длительном времени жизни возбужденных состояний ионов металла, последующей двухстадийной излучательной и безызлучательной дезактивации (в пузырьках и объеме раствора);

- существование процессов образования тушителей в кавитационных пузырьках из веществ не тушащих, или даже активирующих, люминесценцию, ведущих к специфическому тушению сонолюминесценции;

- существование (уже при низких концентрациях ионов металлов  $10^{-5}$ – $10^{-3}$  М, при которых внутрипузырьковое возбуждение не эффективно) процессов возбуждения этих ионов в объеме раствора в хемилюминесцентных реакциях с радикальными продуктами сонолиза молекул воды, возникающих в кавитационных пузырьках и выходящих в раствор (H, OH,  $e_{aq}$ ).

В плане прикладного использования результатов диссертации следует учитывать и применять полученные результаты по наличию специфических стадийных процессов тушения и сонохимических превращений типа активатор – тушитель электронновозбужденных состояний при разработке сонолюминесцентных методов анализа, методов визуализации акустических полей и специальных источников света.

## ВЫВОДЫ

1. Выявлены механизмы тушения сонолюминесценции иона Tb(III) в водном растворе ионами  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$ . Тушение ионом  $\text{NO}_3^-$  обусловлено сонохимической конверсией  $\text{NO}_3^-$  в истинный тушитель  $\text{NO}_2^-$ . Подтверждено наличие при сонолизе особого стадийного процесса тушения  $\text{NO}_2^-$ , связанного с возможностью перехода эмиттеров сонолюминесценции – ионов  $^*\text{Tb}^{3+}$ , из пограничной области пузырьков, где они генерируются по механизму ударных столкновений, в жидкость.

2. Установлен механизм тушения сонолюминесценции иона Tb(III) диметилсульфоксидом, известным активатором люминесценции лантанидов: образование тушителя – диоксида серы из активатора в процессе сонолиза в кавитационных пузырьках.

3. Найдено сильное температурное тушение интенсивности сонолюминесценции иона Tb(III) в водном растворе, обусловленное сложением двух механизмов: уменьшения выходов образования и люминесценции возбужденных ионов  $\text{Tb}^{3+}$  в пузырьках при увеличении температуры раствора, а также температурного тушения возбужденных ионов, попадающих из пузырьков в раствор.

4. Найдены яркие сонохемилюминесцентные системы – водные растворы бипиридилных комплексов рутения(II) и (III), установлены механизмы образования эмиттера сонолюминесценции – иона  $^*\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , в нейтральных, щелочных и кислых растворах.

5. Доказана генерация при однопузырьковом сонолизе воды первичного сонохимического продукта – гидратированного электрона, важного интермедиата сонохимических процессов.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

СЛ – сонолюминесценция

СХЛ – сонохемилюминесценция

СТЛ – сонотриболюминесценция

МПСЛ – многопузырьковая сонолюминесценция

ОПСЛ – однопузырьковая сонолюминесценция

I – интенсивность свечения (СЛ, ФЛ)

ОПСЛ-РД – однопузырьковая сонолюминесценция в режиме движения

МКСЛ – многокластерная сонолюминесценция

ПЦСЛ – полицентровая сонолюминесценция

ФЛ – фотолюминесценция

СФЛ – сонофотолюминесценция

ДМСО – диметилсульфоксид

$\text{OH}_{\text{gas}}, \text{H}_{\text{gas}}$  – радикалы в газовой фазе кавитационного пузырька

$\text{Ln}^{3+}$  – ион лантанида

$\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+}$  – акваион лантанида

$\text{Ln}_{\text{gas}}^{3+}$  – иона лантанида в газовой фазе кавитационного пузырька

$h\nu_{\text{опсл}}$  – фотон света при ОПСЛ

$h\nu_{\text{мпсл}}$  – фотон света при МПСЛ

$h\nu_{\text{Ln}}$  – фотон света, излученный ионом лантанида

$e_{\text{aq}}$  – гидратированный электрон

\* – верхний индекс для обозначения электронновозбужденной частицы

$\lambda_{\text{max}}$  – длина волны, при максимальной интенсивности ФЛ

$\lambda_{\text{ex}}$  – длина волны возбуждения в спектрах ФЛ

ФЭУ – фотоэлектронный умножитель

УЗ – ультразвук

УФ – ультрафиолетовый (свет, излучение)

$\Delta\lambda$  – спектральное разрешение (при регистрации спектров)

$\tau$  – время жизни возбужденного состояния

$k$  – константа скорости реакции

$\rightarrow$ ) → воздействие УЗ или ионизирующего излучения

$\phi$  – квантовый выход люминесценции

$\eta$  – выход возбуждения в хемилюминесцентной реакции

Ru (II) – Ru (bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>

Ru (III) – Ru (bpy)<sub>3</sub><sup>3+</sup>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маргулис, М. А. Сонолюминесценция / М. А. Маргулис // Успехи физических наук. – 2000. – Т. 170. – С. 263-287.
2. Борисёнок, В. А. Сонолюминесценция: эксперименты и модели (обзор) / В. А. Борисёнок // Акустический журнал. – 2015. – Т. 61. – № 3. – С. 333-360.
3. Harvey, E. N. Sonoluminescence and sonic chemiluminescence // J. Am. Chem. Soc. – 1939. – V. 61. – P. 2392-2398.
4. Eddingsaas, N. C. Mechanoluminescence: light from sonication of crystal slurries / N. C. Eddingsaas, K. S. Suslick // Nature. – 2006. – № 444. – P. 163.
5. Sharipov, G. L. Sonotriboluminescence in suspensions of trivalent terbium compounds / G. L. Sharipov, A. M. Abdrakhmanov, A. A. Tukhbatullin // Tech. Phys. Lett. – 2009. – V. 35. – P. 452.
6. КНЭПП, Р. Кавитация / Р. КНЭПП – М., 1974. – 688 с.
7. Nikitenko, S. I. Plasma Formation during Acoustic Cavitation: Toward a New Paradigm for Sonochemistry / S. I. Nikitenko // Advances in Physical Chemistry. – V 2014. – Article ID 173878. – P. 1-8.
8. Левшин, В. Л. К вопросу о механизме свечения жидкостей при воздействии ультразвука / В. Л. Левшин, С. Н. Ржевкин // Докл. АН СССР. – 1937. – Т. 16. – С. 407-412.
9. Parke, A. M. V. The chemical action of ultrasonic waves / A. M. V. Parke, D. Taylor // J. Chem. Soc. – 1956. – V. 4. – P. 4442-4450.
10. Negishi, K. Experimental studies on sonoluminescence and ultrasonic cavitation / K. Negishi // J. Phys. Soc. Jpn. – 1961. – V. 16. – P. 1450-1465.
11. Taylor, K. J. The spectra of sonoluminescence / K. J. Taylor, P. D. Jarman // Aust. J. Phys. – 1970. – V. 23. – P. 319-334.
12. Über Sonolumineszenz / P. Günter, W. Zeil, U. Grisar [et al.] // Z. Naturforsch. A. – 1956. – V. 11. – P. 882-883.

13. Heim, E. Z. Asymmetrisch verbreiterte Emissionslinien in den Sonolumineszenzspektren wäßriger Salzlösungen / E. Z. Heim // Z. Angew. Phys. – 1960. – V. 12. – P. 423-424.
14. Sonoluminescence of argon saturated alkali metal salt solutions as a probe of acoustic cavitation / C. Sehgal, R. J. Steer, R. G. Sutherland [et al.] // J. Chem. Phys. – 1979. – V. 70. – P. 2242-2248.
15. Flint, E. B. Sonoluminescence from Alkali-Metal Salt Solutions / E.B. Flint, K. S. Suslick // J. Phys. Chem. – 1991. – V. 95. – P. 1484-1488.
16. Kuhns, D. W. Hydrodynamical perturbation effects in multibubble sonoluminescence / D. W. Kuhns, A. M. Brodsky, L. W. Burgess // Phys. Rev. E. – 1998. – V. 57. – P. 1702-1704.
17. Multibubble sonoluminescence in aqueous salt solutions / M. Wall, M. Ashokkumar, R. Tronson [et al.] // Ultrason. Sonochem. – 1999. – V. 6. – P. 7-14.
18. Choi, P.-K. Sonoluminescence of Na atom from NaCl solutions doped with ethanol / P. - K. Choi, S. Abe, Y. Hayashi // J. Phys. Chem. B. – 2008. – V. 112. – P. 918-922.
19. Grieser, F. The effect of surface active solutes on bubbles exposed to ultrasound / F. Grieser, M. Ashokkumar // Adv. Colloid Interface Sci. – 2001. – V. 89-90. – P. 423-438.
20. Казачек, М. В. Оценка пикового давления кавитации по структуре D-линии Na в спектрах сонолюминесценции / М. В. Казачек, Т. В. Гордейчук // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35. – № 4. – С. 87-94.
21. Гордейчук, Т. В. Экспериментальное наблюдение интенсивного роста сонолюминесценции металлов под влиянием давления и температуры / Т. В. Гордейчук, М. В. Казачек // Оптика и спектроскопия. – 2009. – Т. 106. – №2. – С. 274-277.
22. Бакланова, Е. Ф. Сонолюминесцентная спектроскопия – новый перспективный метод анализа / Е. Ф. Бакланова, Ф. Ф. Чмиленко // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2005. – Т. 48. – №1. – С. 3-6.

23. Чмиленко, Ф. Ф. Определение щелочных и щелочноземельных элементов в поваренной соли и хлориде натрия методом сонолюминесценции / Ф. Ф. Чмиленко, А. Н. Бакланов // Журнал аналитической химии. – 2000. – Т. 55. – № 12. – С. 1281-1284.
24. Evidence for the emission of «alkali- metal-noble-gas» van der Waals molecules from cavitation bubbles / F. Lepoint-Mullie, N. Voglet, T. Lepoint [et al.] // Ultrason. Sonochem. – 2001. – V. 8. – P. 151-158.
25. An experiment on multibubble sonoluminescence spectra in sodium chloride solution / C. Zhan, X. Jun Feng, H. Wie [et al.] // Chin. Scien. Bul. – 2008. – V. 53. – P. 1468.
26. Барлтроп, Дж. Возбужденные состояния в органической химии / Дж. Барлтроп, Дж. Койл // М.: Мир, 1978. – 446 с.
27. Маргулис, М. А. Исследование динамики схлопывания кавитационного пузырька / М. А. Маргулис, А. Ф. Дмитриева // ЖФХ. – 1982. – Т. 51. – С. 875-877.
28. Suslick, K. S. The Sonochemical Hot Spot / K. S. Suslick, D. A. Hammerton, R. E. Cline // J. Amer. Chem. Soc. – 1986. – V. 108. – P. 5641-5642.
29. Versuche über die Sonolumineszenz wässriger Lösungen / P. Günther, W. Zeil, U. Grisar [et al.] // Z. Electrochem. B. – 1957. – V. 61. – P. 188-201.
30. Comparison of Multibubble and Single-bubble Sonoluminescence Spectra / T. J. Matula, R. A. Roy, P. D. Mourad [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1995. – V. 75. – P. 2602-2605.
31. Flanigan, D. J. Emission from Electronically Excited Metal Atoms during Single-Bubble Sonoluminescence / D. J. Flanigan, K. S. Suslick // Phys. Rev. Lett. – 2007. – V. 99. – P. 134301-134304.
32. Correlation between Na\* Emission and «Chemically Active» Acoustic Cavitation Bubbles / D. Sunartio, K. Yasui, T. Tuziuti [et al.] // Chem Phys Chem. – 2007. – V. 8. – P. 2331.
33. Xu, H. Spatial Separation of Cavitating Bubble Populations: The Nanodroplet Injection Model / H. Xu, N. C. Eddingsaas, K. S. Suslick // JACS. – 2009. – V. 131. – P. 6060-6061

34. Xu, H. Temperature inhomogeneity during multibubble Sonoluminescence / H. Xu, N. G. Glumac, K. S. Suslick // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – V. 49. – P. 1079.
35. Шарипов, Г. Л. Сонолюминесценция водных растворах серной кислоты и диоксида серы / Г. Л. Шарипов, Р. Х. Гайнетдинов, А. М. Абдрахманов // *Изв. АН, сер. хим.* – 2003. – № 9. – С. 1863-1865.
36. Flannigan, D. J. Plasma Formation and Temperature Measurement during Single-Bubble Cavitation / D. J. Flannigan, K. S. Suslick // *Nature.* – 2005. – V. 434. – P. 52-55.
37. Winiarczyk, W. Single-bubble sonoluminescence in aqueous solutions of NaCl / W. Winiarczyk, K. Musiol // *Opt. Commun.* – 1999. – V. 172. – P. 93-96.
38. Liang, Y. Parametric dependence of the line emissions in sonoluminescence / Y. Liang // *Chinese Science Bulletin.* – 2007. – V. 52. – P. 3313-3318.
39. Composition and its evolution inside a sonoluminescing bubble by line spectra / J. F. Xu, W. Z. Chen, X. H. Xu [et al.] // *Phys. Rev. E.* – 2007. – V. 76. – P. 026308-1-6.
40. Line emission of sodium and hydroxyl radicals in single-bubble sonoluminescence / J. Schneider, R. Pflieger, S. I. Nikitenko [et al.] // *J. Phys. Chem. A.* – V. 115. – 2011. – P. 136-140.
41. Sharipov, G. L. Luminescence of sodium atoms in aqueous solution during sonolysis in moving-single-bubble regime / G. L. Sharipov, A. M. Abdrakhmanov, B. M. Gareev // *Technical Physics Letters.* – 2012. – V. 38. – P. 74-76.
42. Choi, P. K. Na emission and bubble instability in single-bubble sonoluminescence / P. K. Choi, K. Takumori, H. B. Lee // *Ultrasonics Sonochemistry.* – 2017. – V. 38. – P.154-160.
43. Hayashi, Y. Two components of Na emission in sonoluminescence spectrum from surfactant aqueous solutions / Y. Hayashi, P. K. Choi // *Ultrasonics Sonochemistry.* – 2015. – V. 23. – P. 333-338.
44. Шарипов, Г. Л. Разделение светящихся кавитационных пузырьков на окрашенные популяции при сонолизе водных растворов солей натрия и тербия /



- Г. Л. Шарипов, А. М. Абдрахманов, Л. Р. Загретдинова // Электронный журнал «Исследовано в России». – 2010. – № 86. – С. 1012-1016.
45. Troia, A. Moving single bubble sonoluminescence in phosphoric acid and acid solutions / A. Troia, D. Madonna Ripa, R. Spagnolo // *Ultrasonics sonochemistry*. – 2006. – V. 13. – P. 278-282.
46. Шарипов, Г.Л. Многокластерная и полицентровая сонолюминесценция в водных растворах / Г. Л. Шарипов, Б. М. Гареев А. М. Абдрахманов // Электронный журнал «Исследовано в России». – 2011. – № 5. – С. 27-33.
47. Шарипов, Г. Л. Люминесценция нескольких пузырьков в акустическом поле сферического резонатора в водных растворах соединений натрия и тербия / Г. Л. Шарипов, Б. М. Гареев, А. М. Абдрахманов // *Акустический журнал*. – 2013. – Т. 59 – №5. – С. 578-585.
48. Abe, Sh. Effect of Frequency on Sonoluminescence Spectrum from Alkali-Metal Solutions / Sh. Abe, P.-K. Choi // *Nonlinear Acoustics. AIP Conf. Proc.* – 2008. – V. 1022.– P. 189-192.
49. Hayashi, Y. Effects of Rare Gases on Sonoluminescence Spectrum of the K Atom / Y. Hayashi, P.-K. Choi // *J. Phys. Chem. B.* – 2012. – V. 116.– P. 7891-7897.
50. Hatanaka, S.-I. Frequency Effects on Sonoluminescence of Alkali-Metal Atoms in Sulfuric Acid / S.-I. Hatanaka, S. Hayashi, P.-K. Choi // *Proceedings of 20th International Congress on Acoustics, ICA.* – 2010. – P. 1-5.
51. Гордейчук, Т. В. Влияние частоты ультразвука на форму D-линии Na в спектрах сонолюминесценции водных растворов хлорида и додецилсульфата натрия / Т. В. Гордейчук, М. В. Казачек // *Письма в ЖТФ.* – Т.40. – №23. – 2014. – С. 31-40.
52. Hatanaka, S.-I. Sonoluminescence of Alkali-Metal Atoms in Sulfuric Acid: Comparison with That in Water / S.-I. Hatanaka, S. Hayashi, P.-K. Choi // *Jpn. J. Appl. Phys.* – V.49. – 2010.
53. Nakajima, R. Mechanism of two types of Na emission observed in sonoluminescence / R. Nakajima, Y. Hayashi, P.-K. Choi // *Jpn. J. Appl. Phys.* – V.54. – 2015.

54. Effects of argon sparging rate, ultrasonic power, and frequency on multibubble sonoluminescence spectra and bubble dynamics in NaCl aqueous solutions / C. Cairos, J. Schneider, R. Pflieger [et al.]// *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2014– V. 21. – P. 2044-2051.
55. Казачек, М. В. Изменение формы атомных линий щелочных металлов в спектрах сонолюминесценции растворов поверхностно-активных соединений и галогенидов / М. В. Казачек, Т. В. Гордейчук // *Письма в ЖТФ*. – 2013. – Т. 39. – № 21. – С. 76-85.
56. Sostaric, J. Sodium Atom Emission from Aqueous Surfactant Solutions Exposed to Ultrasound / J. Sostaric, M. Ashokkumar, F. Grieser // *Langmuir*. – 2016. – V. 32. – P. 12387-12393.
57. Гордейчук, Т. В. Атомная эмиссия Na при сонолюминесценции водных растворов поверхностно-активных веществ различного типа / Т. В. Гордейчук, М. В. Казачек // *Электронный журнал «Техническая акустика»*. – 2017. – Т. 4. – С.1-9.
58. Казачек, М. В. Одна простая модель формы D-линии Na в спектрах сонолюминесценции / М. В. Казачек, Т. В. Гордейчук // *Письма в ЖТФ*. – 2011. – Т. 37. – № 6. – С. 39-48.
59. Казачек, М. В. О механизме формирования линий щелочных металлов в спектрах сонолюминесценции / М. В. Казачек, Т. В. Гордейчук // *Международный научно-исследовательский журнал*. – 2018. – Т. 78. – № 12. – С. 18-26.
60. Brenner, M. P. Single-bubble sonoluminescence / M. P. Brenner, S. Hilgenfeldt, D. Lohse. // *Rev. Mod. Phys.* – 2002. – V. 74. – P. 425-484.
61. Chu, H. C. Precursor luminescence near the collapse of laser-induced bubbles in alkali-salt solutions / H. C. Chu, S. Vo, G. A. Williams // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – V. 102. – № 20. – P. 204301.
62. Yu, An. Diagnosing temperature change inside sonoluminescing bubbles by calculating line spectra / An.Yu, Ch. Li. // *Phys. Rev. E*. – 2009. – V. 80. – P. 046320.
63. Sonoluminescence from Metal Carbonyls / K. S. Suslick, E. B Flint, M. W. Grinstaff [et al.] // *J. Phys. Chem.* – 1993. –V. 97. – P. 3098-3099.

64. McNamara III, W.B. Sonoluminescence temperatures during multi-bubble cavitation / W. B. McNamara III, Y. T. Didenko, K. S. Suslick // *Nature*. – 1999. – V. 401. – P. 772-775.
65. Suslick, K. S. Hot Spot Conditions During Multi-Bubble Cavitation / K. S. Suslick, W. B. McNamara III, Y. T. Didenko // *Sonochemistry and sonoluminescence*. L. A. Crum, T. J. Mason, J. Reisse, K. S. Suslick eds. Kluwer Publishers: Dordrecht, Netherlands. – 1999. – P. 191-204.
66. Didenko, Y. T. Effect of Noble Gases on Sonoluminescence Temperatures during Multibubble Cavitation / Y. T. Didenko, W. B. McNamara III, K. S. Suslick // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 84. – №4. – P. 777-780.
67. McNamara III, W. B. Pressureduring Sonoluminescence / W. B. McNamara III, Y. T. Didenko, K. S. Suslick // *J. Phys. Chem. B*. – 2003.– V. 107. – P. 7303-7306.
68. *Sonochemistry and the Acoustic Bubble* / F. Grieser, P.-K. Choi, N. Enomoto [et al.] // Elsevier. – 2015. – P. 298.
69. Шарипов, Г. Л. Сонолюминесценция суспензий нерастворимых наночастиц карбонила хрома в воде и неорганических кислотах / Г. Л. Шарипов, Б. М. Гареев, А. М. Абдрахманов // *Письма в ЖТФ*. – 2018.– № 44.– С. 52-55.
70. Sharipov, G. L. Spectroscopic measurement of electronic temperature in the bubbles during single- and multibubble sonoluminescence of metal carbonyl solutions and nanodispersed suspensions / G. L. Sharipov, B. M. Gareev, A. M. Abdrakhmanov // *Ultrasonics sonochemistry*. – 2019. – V. 51. – P. 178-181.
71. Полуэктов, Н. С. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов / Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко, Н. П. Ефрюшина, С. В. Бельтюкова [et al.] – Киев: Наукова думка, 1989. – 256 с.
72. Рабинович, Е. Спектроскопия и фотохимия соединений уранила / Е. Рабинович, Р. Белфорд // М.: Атомиздат, 1968. – 343 с.
73. Золин, В. Ф. Редкоземельный зонд в химии и биологии / В. Ф. Золин, Л. Г. Коренева // М.: Наука, 1980. – 350 с.

74. Sonoluminescence of chelated terbium(III) in aqueous solution / S. Kulmala, T. Ala-Kleme, M. Latva [et al.] // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1996. – V. 92. – P. 2529-2533.
75. Sharipov, G. L. Sonoluminescence of aqueous solutions of lanthanide salts / G. L. Sharipov, R. Kh. Gainetdinov, A. M. Abdrakhmanov // Russian Chemical Bulletin. – 2003. – V. 52. – P. 1969-1973.
76. Sharipov, G. L. Anomalous isotopic effect in multibubble sonoluminescence of aqueous solutions of terbium chloride / G. L. Sharipov, R. Kh. Gainetdinov, A. M. Abdrakhmanov // JETP Let. – 2006. – V. 83. – P. 493-496.
77. Sharipov, G. L. Effect of argon on the multibubble sonoluminescence of cerium, terbium, and dysprosium trichlorides / G. L. Sharipov, R. Kh. Gainetdinov A. M. Abdrakhmanov // Russian Chemical Bulletin. – 2008. – V. 57. – P. 1831-1836.
78. Шарипов, Г. Л. Сонолюминесценция водного раствора хлорида гадолиния / Г. Л. Шарипов, Р. Х. Гайнетдинов, А. М. Абдрахманов // Изв. АН. сер. хим. – 2005. – № 6. – С. 1341-1344.
79. Шарипов, Г. Л. Многопузырьковая сонолюминесценция хлорида европия(III) в тяжелой воде / Г. Л. Шарипов, Р. Х. Гайнетдинов, А. М. Абдрахманов // Известия АН. Серия химическая. – 2008. – № 9. – С. 1793-1796.
80. Шарипов, Г. Л. Сонолюминесценция хлорида тербия в смеси  $H_2O-D_2O$  / Г. Л. Шарипов, Р. Х. Гайнетдинов, А. М. Абдрахманов // Изв. АН. сер. хим. – 2006. – № 7. – С. 1074-1078.
81. Шарипов, Г. Л. Однопузырьковая сонолюминесценция водных растворов хлоридов лантанидов и модели сонохимии нелетучих солей металлов / Г. Л. Шарипов, Б. М. Гареев, А. М. Абдрахманов // Письма в ЖЭТФ. – 2010. – Т. 91. – №. 11. – С. 634-638.
82. Шарипов, Г. Л. Люминесценция ионов  $Tb^{3+}$  и  $Gd^{3+}$  при сонолизе в режиме одиночного движущегося пузырька в водных растворах  $TbCl_3$  и  $GdCl_3$  / Г. Л. Шарипов, Б. М. Гареев, А. М. Абдрахманов // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83. – №. 2. – С. 107-109.

83. Luminescence of Trivalent Lanthanide Ions Excited by Single-Bubble and Multibubble Cavitations / R. Pflieger, J. Schneider, B. Siboulet [et al.] // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2013. – V. 117. – № 10. – P. 2979-2984.
84. Luminescence of Lanthanides Triggered by Cavitation / J. Schneider, R. Pflieger, S. Nikitenko [et al.] // 13-th Meeting of the European Society of Sonochemistry July 01-05, Lviv-Ukraine. – 2012. – P. 72.
85. Ultrabright Sonoluminescence of Uranyl Ions in Aqueous Solutions / R. Pflieger, V. Cousin, N. Barre [et al.] // 13-th Meeting of the European Society of Sonochemistry July 01-05, Lviv -Ukraine. – 2012. – P. 68.
86. Sonoluminescence of Uranyl Ions in Aqueous Solutions / R. Pflieger, V. Cousin, N. Barre [et al.] // *Chem. Eur. J.* – 2012. – V 18. – P. 410-414.
87. Гареев, Б. М. Механизмы активации люминесценции ионов и атомов металлов при однопузырьковой сонолюминесценции / Б. М. Гареев, А. М. Абдрахманов, Г. Л. Шарипов // *Вестник науки и образования*. – 2018. – Т 54 – С. 5-8.
88. Шарипов, Г. Л. Инверсия относительных вероятностей f-f – и f-d – переходов в ионах лантанидов ( $\text{Ln}^{3+}$ ) при их радио- и соновозбуждении по сравнению с фотовозбуждением / Г.Л. Шарипов // *Письма в ЖЭТФ*. – 2007. – Т. 85. – С. 559-562.
89. Шарипов, Г. Л. Действие  $\text{NO}^{3-}$  на сонолюминесценцию  $\text{Tb}^{3+}$  в водном растворе / Г. Л. Шарипов, Б. М. Гареев, А. М. Абдрахманов, А. А Тухбатуллин, Л. Р. Загретдинова [et al.] // Сб. статей «Структура и динамика молекулярных систем», Йошкар-Ола–Уфа–Казань–Москва. – 2009. – вып. XVI. – Ч. 3. – С. 252-257.
90. Line emission from sonoluminescence in aqueous solutions of halide salts without noble gases / J. Liang, W. Chen, C. Zhou [et al.] // *Physics Letters A*. – 2015. – V. 379. – P. 497-500.
91. Evidence of mass exchange between inside and outside of sonoluminescing bubble in aqueous solution of terbium chloride / J. Liang, W. Chen, X. Wang [et al.] // *Physics Letters A*. – 2016. – V. 380. – P. 4105-4108.

92. Liang, J. Computational investigation of Tb(III) ion line intensities in single-bubble sonoluminescence / J. Liang, Y. An // *Physical Review E* – 2017. – V. 96. – P. 063118.
93. Lytle, F. E. Chemiluminescence from the reduction of aromatic amine cations and ruthenium(III) chelates // F. E. Lytle, D. M. Hercules // *Photochem. Photobiol.* 13 – 1971. – P. 123-133.
94. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд – М.: Издательство «Мир» – 1976 – 438 с.
95. Карякин, Ю. В. Чистые химические реактивы / Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов – М.: Химия, 1974. – 408 с.
96. Sehgal, C. Selective quenching of species that produce sonoluminescence / C. Sehgal, R. G. Sutherland, R. E. Verrall // *J. Phys. Chem.* – 1980. – V. 84. – P.529-531.
97. Динамика движения пузырьков при однопузырьковой и полицентровой сонолюминесценции в серной кислоте и растворах соединений металлов / Б. М. Гареев, А. М. Абдрахманов, Л. Р. Якшембетова [et al.] // *Известия Уфимского научного центра РАН.* – 2014. – №3. – С. 17-20.
98. Зайдель, А. Н. Люминесценция растворов солей редких земель / А. Н. Зайдель // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* – 1945. – № 4. – С. 329-333.
99. Tanaka, F. Kinetics and mechanism for luminescence quenching of lanthanide ions by the nitrite ion in aqueous solution / F. Tanaka, T. Ishibashi, M. Okamoto // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* –1993. – № 1. – P. 15-19.
100. Carnall, W. T. Transition probabilities in the absorption and fluorescence spectra of lanthanides in molten lithium nitrate – potassium nitrate eutectic / W. T. Carnall, P. Hessler Jan, F. Wagner // *J. Phys. Chem.* –1978. – V. 82.– P. 2152-2158.
101. Kinetics of nitrous acid formation in nitric acid solutions under the effect of power ultrasound / L. Venault, Ph. Moisy, S. I. Nikitenko [et al.] // *Ultrason. Sonochem.* –1997. – V. 4. –P. 195-204.
102. Nikitenko, S. I. Scavenging of OH<sup>•</sup> radicals produced from H<sub>2</sub>O sonolysis with nitrate ions / S. I. Nikitenko, L. Venault, P. Moisy // *Ultrason. Sonochem.* –2004. – V. 11. – P. 139-142.

103. Никольский, Б. П. Справочник химика / Л.: Химия, 1971. – Т. 2. – 587 с.
104. The terbium chloride-aluminum chloride vapor system. II. Fluorescence / J. A. Caird, Jan P. Hessler, W. T Carnall [et al.] // J. Chem. Phys. – 198. – V. 74. – P. 805-812.
105. Ермолаев, В. Л. Применение люминесцентно-кинетических методов для изучения комплексообразования ионов лантаноидов в растворах / В. Л. Ермолаев, Е. Б. Свешникова // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – С. 962-980.
106. Heller, A. Fluorescence and Room-Temperature Laser Action of Trivalent Neodymium in an Organic Liquid Solution / A. Heller // J. Am. Chem. Soc. – 1967. – V. 89. – №1. – P. 167-169.
107. Карякин, Ю. В. Чистые химические вещества / Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. – М.: Химия, 1974. – 57 с.
108. Бусев, А. И. Аналитическая химия серы / А. И. Бусев, Л. Н. Симонова. – Москва.: Наука, 1975. – 125 с.
109. Диденко, Ю. Т. О механизме возникновения сонолюминесценции воды / Ю. Т. Диденко // Оптика и спектроскопия – 1994. – Т. 76. – С. 959-964.
110. Sonolysis of dimethyl sulfoxide-water mixtures: A spin-trapping study / T. Kondo, L. J. Kirschenbaum, H. Kim [et al.] // J. Phys. Chem. – 1993. – V. 97. – P. 522-527.
111. Окабе, Х. Фотохимия малых молекул / Х. Окабе. – М.: Мир, 1981. – 504 с.
112. Булгаков, Р.Г. Образование возбужденных состояний ионов уранила и лантанидов при химических и электрохимических реакциях в растворе : дис. на соиск. степ. канд. хим. наук: 02.00.01 / Булгаков Рамиль Гарифович – Уфа – 1975. – 110 с.
113. Kropp, J. L. Luminescence and energy transfer in solutions of rare earth complexes. II. Studies of the solvation shell in europium(III) and terbium(III) as a function of acetate concentration / J. L. Kropp, M. W. Windsor // J. Phys. Chem. – 1967. – V. 71. – P. 477-482.
114. Шарипов, Г. Л. Химия и хемиллюминесценция 1,2-диоксетанов / Г. Л. Шарипов, В. П. Казаков, Г. А. Толстиков. – М.: Наука, 1990. – 288 с.

115. Шарипов, Г. Л. Влияние аргона на многопузырьковую сонолюминесценцию трихлоридов церия, тербия и диспрозия / Г. Л. Шарипов, Р. Х. Гайнетдинов, А. М. Абдрахманов // Известия АН. Серия химическая. – 2008. – № 9. – С. 1797-1802.
116. Изучение процессов окисления органических соединений в поле ультразвуковых волн. III. Механизм зарождения и обрыва цепей при окислении уксусного альдегида под действием ультразвука / В. Л. Старчевский, Т. В. Василина, Л. М. Грундель [et al.] // ЖФХ. – 1984. – №. 53. – С.1940-1944.
117. Мокрый, Е. Н. Ультразвук в процессах окисления органических соединений / Е. Н. Мокрый, В. Л. Старчевский. – Львов: В. Школа, 1987. – 120 с.
118. Шарипов, Г. Л. Сонохемилюминесценция ароматических углеводородов / Г. Л. Шарипов, А. М. Абдрахманов // Известия АН. Серия химическая. – 2010. – № 9. – С. 1634-1639.
119. Шарипов, Г. Л. Сонолюминесценция и сонохемилюминесценция в растворах пероксидов / Г. Л. Шарипов, А. М. Абдрахманов, Р. Хоролжав, Л. Р. Якшембетова, [et al.] // Известия АН. Сер. хим. – 2016. – № 1. – С. 167-172.
120. Шарипов, Г. Л. Однопузырьковая сонохемилюминесценция люминола в диметилсульфоксиде / Г. Л. Шарипов, Б. М. Гареев, А. М. Абдрахманов // Вестник Башкирского университета. – 2015. – Т. 20. – № 4. – С. 1178-1180.
121. Taylor, K. J. Spectrum and lifetime of the acoustically and chemically induced emission of light from luminol / K. J. Taylor, P. D. Jarman // J. Am. Chem. Soc. – 1971. – V. 93. – P. 257-258.
122. Brotchie, A. Sonochemistry and Sonoluminescence under Simultaneous High- and Low - Frequency Irradiation / A. Brotchie, M. Ashokkumar, F. Grieser // J. Phys. Chem. C. – 2008. – V. 112. – P. 8343-8348.
123. McMurray, H. N. Mechanistic and Spatial Study of Ultrasonically Induced Luminol Chemiluminescence / H. N. McMurray, B. P. Wilson // J. Phys. Chem. A.– 1999. – V. 103. – P. 3955-3962.
124. Single - bubble sonochemiluminescence in aqueous luminol solutions / Sh. Hatanaka, H. Mitome, K. Yasui [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – V. 124. – P. 10250-10251.



125. Sonochemiluminescence from a Single Cavitation Bubble in Water / A. Brotchie, J. Schneider, R. Pflieger [et al.] // *Chem. Eur. J.* – 2012. – V. 18. – P. 11201-11204.
126. The effect gas on single bubble sonochemical luminescence / A. Brotchie, J. Schneider, R. Pflieger [et al.] // *Meeting of the European society of sonochemistry.* – 2012. – P. 70-71.
127. Kinetics of luminol sonochemiluminescence quenched by purines / W. Jian, L. Yongquan, C. Meili [et al.] // *Luminescence: the journal of biological and chemical luminescence.* – 2013. – V. 28. – P. 102-107.
128. Ashokkumar, M. Sonophotoluminescence from aqueous and non-aqueous solutions / M. Ashokkumar, F. Grieser // *Ultrason. Sonochem.* – 1999. – V. 6. – P. 1-5.
129. Kuhin, R. F. Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes / R. F. Kuhin, A. N. Fletcher // *Journal of Luminescence.* – 1982. – V. 27. – P. 455-462.
130. Kalyanasundaram, K. Photophysics, photochemistry and solar energy conversion with tris(bipyridyl) ruthenium(II) and its analogues / K. Kalyanasundaram // *Coordination Chemistry Reviews.* – 1982. – V. 46. – P. 159-244.
131. Greenland, P. T. Sonoluminescence / P. T. Greenland // *Contemporary Physics.* – 1999. – V. 40. – №1. – P. 11-30.
132. Пикаев, А. К. Современная радиационная химия. Радиолит жидкостей и газов / А. К. Пикаев. – М.: Наука, 1986. – 440 с.
133. Казаков, В. П. Радиолуминесценция водных растворов / В. П. Казаков, Г. Л. Шарипов. – М: Наука, 1986. – 136 с.
134. Sharipov, G. L. Mechanism of multibubble sonochemiluminescence of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  in neutral aqueous solutions / G. L. Sharipov, A. M. Abdrakhmanov, L. R. Yakshembetova // *Ultrasonics Sonochemistry.* – 2019. – V. 51. – P. 395-398.
135. Reaction of  $e_{\text{aq}}^-$  into Excited States of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  / D. Charles, Jonah, M. S. Matheson [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1978. – V. 100. – P. 1449-1456.
136. Photexcitation of Aqueous Ruthenium(II)-tris-(2,2'-bipyridine) with High - Intensity Femtosecond Laser Pulses / A. N. Tarnovsky, W. Gawelda, M. Johnson [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 26497-26505.

137. Ru(II) Polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence / A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti [et al.] // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1988. – V. 84. – P. 85-277.
138. Mišik, V. Effect of  $\text{Cd}^{2+}$  on the  $\cdot\text{H}$  atom yield in the sonolysis of water. Evidence against the formation of hydrated electrons / V. Mišik, P. Riesz // *J. Phys. Chem. A*. – 1997. – V. 101. – P. 1441-1444.
139. Effects of argon sparging rate, ultrasonic power, and frequency on multibubble sonoluminescence spectra and bubble dynamics in NaCl aqueous solutions / C. Cairós, Ju. Schneider, R. Pflieger [et al.] // *Ultrason. Sonochem.* – 2014. – V. 21. – P. 2044-2051.
140. Dharmarathne, L. On the Generation of the Hydrated Electron during the Sonolysis of Aqueous Solutions / L. Dharmarathne, M. Ashokkumar, F. Grieser // *J. Phys. Chem. A*. – 2013. – V. 117. – P. 2409-2414.
141. Rabani, J. Pulse Radiolytic Determination of pK for Hydroxyl Ionic Dissociation in Water / J. Rabani, M. S. Matheson // *J. Am. Chem. Soc.* – 1964. – V. 86. – P. 3175-3176.
142. Hercules, D. M. Chemiluminescence from Reduction Reactions / D. M. Hercules, F. E. Lytle // *J. Am. Chem. Soc.* – 1966. – V. 88. – P. 4745-4746.
143. Creutz, C. Reaction of tris(bipyridine) ruthenium(III) with hydroxide and its application in a solar energy storage system / C. Creutz, N. Sutin // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*. – 1975. – V. 72. – № 8. – P. 2858-2862.
144. Van Houten, J. Temperature dependence of the photophysical and photochemical properties of the tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) ion in aqueous solution / J. Van Houten, R. J. Watts. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1976. – V. 98. – P. 4853-4858.
145. Transients in the flash photolysis of aqueous solutions of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) ion / D. Meisel, M. S. Matheson, W. A. Mulac [et al.] // *J. Phys. Chem.* – 1977. – V. 81. – P. 1449-1452.
146. Sharipov, G. L. Activation of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  multibubble sonochemiluminescence in alkaline aqueous solutions by a hydrated electron / G. L. Sharipov, A. M.

Abdrakhmanov, L. R. Yakshembetova // Ultrasonics sonochemistry. – 2019. – V. 5. – P. 55-58.

147. Chemiluminescence from the reaction of the hydrated electron with tris(bipyridyl)ruthenium(III) / J. E. Martin, E. J. Hart, A. W. Adamson [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1972. – V. 94. – P. 9238-9240.

148. On the nature of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  in aqueous solution / Q. G. Mulazzani, S. Emmi, P. G. Fuochi [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1978. – V. 100. – P. 981-983.

149. Madden, K. P. Critical review of aqueous solution reaction rate constants for hydrogen atoms / K. P. Madden, St. P. Mezyk // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2011. – V. 40. – №2 – P. 023103-1-43.

150. Radiolytic study of the reactions of hydroxyl radical with cobalt(III), iron(II), and ruthenium(II) complexes containing 2,2'-bipyridyl and cyano ligands / A. C. Maliyackel, W. L. Waltz, J. Lilie [et al.] // Inorg. Chem. – 1990. – V. 29. – № 2. – P. 340-348.

151. Sonoluminescence and Bubble Dynamics for a Single, Stable, Cavitation Bubble / F. D. Gaitan, L. A. Crum, C. C. Church [et al.] // J. Acoust. Soc. Amer. – 1992. – V. 91. – P. 3166-3183.

152. Sharipov, G. L. Single - bubble sonoluminescence of aqueous solutions of lanthanide chlorides and models of the sonochemistry of nonvolatile metal salt / G. L. Sharipov, B. M. Gareev, A. M. Abdrakhmanov // JETP Lett. – 2010. – V. 91. – №11. – P. 566-569.

153. Young, J. B. Line Emission in Single-Bubble Sonoluminescence / J. B. Young, J. A. Nelson, W. Kang // Phys. Rev. Lett. – V. 86. – 2001. – P. 2673-2676.

154. Pankaj. Theoretical and Experimental Sonochemistry Involving Inorganic Systems / Pankaj, M. Ashokkumar // Springer Science – 2011. – P. 404.

155. Mechanism of the  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  single - bubble sonochemiluminescence in neutral and alkaline aqueous solutions / B. M. Gareev, L. R. Yakshembetova, A. M. Abdrakhmanov [et al.] // Journal of Luminescence. – 2019. – V. 208. – P. 99-103.

156. Пикаев, А. К. Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды / А. К. Пикаев, С. А. Кабакчи. – М.: Энергоиздат, 1982. – 201 с.

**Приложение А**  
**(справочное)**

**Расчеты квазистационарных концентраций интермедиатов в  
сонохимической системе комплекса  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  и оценки вклада их реакций в  
сонохемилюминесценцию**

Расчеты проведены в приближении квазистационарного (динамического) равновесия между скоростью образования и расщедования интермедиатов при установленной для сонохимической системы значении скорости генерации первичных радикалов Н и ОН:  $V_0 = 1.92 \cdot 10^{-7} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$  (см. раздел 3.2.3). Другие исходные данные приведены в Таблице А1, которые практически повторяют данные таблицы 3 в этом разделе. Реакции рекомбинации радикалов (Н + Н, Н + ОН и т.д.), в таблице не приведены (пренебрежимы ввиду малого значения произведения двух малых величин (концентраций радикалов)) по сравнению с величиной произведений (концентрация радикала) × (концентрация акцептора). В таблице и тексте приняты краткие обозначения комплексных ионов  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ ,  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ,  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  соответственно как Ru(I), Ru(II), Ru(III), а также аддуктов  $(\text{bpy})_2\text{Ru}^{2+}(\text{bpy}-\text{H})$  и  $(\text{bpy})_2\text{Ru}^{2+}(\text{bpy}-\text{OH})$  соответственно как Ru(II)-H и Ru(II)-OH. Обозначения радикалов приведены без верхнего индекса - точки, сама точка в формулах в среднем положении обозначает знак произведения, или образования аддукта (например,  $\text{O}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

Таблица А1 – Реакции и константы скорости в насыщенном аргоном водном растворе акцепторов  $0.3 \text{ М OH}^-$  и  $10^{-4} \text{ М Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$

№ реакции	Реакция	k, $\text{М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ или $\text{с}^{-1}$	Ссылки
1	$\text{H} + \text{OH}^- \rightarrow \text{e}_{\text{aq}}^- + \text{H}_2\text{O}$	$1.8 \cdot 10^7$	[1]
2	$\text{Ru}(\text{II}) + \text{H} \rightarrow \text{Ru}(\text{I}) + \text{H}^+$	$\geq 4.6 \cdot 10^{3\text{a}}$	–
3	$\text{Ru}(\text{II}) + \text{OH} \rightarrow \text{Ru}(\text{III}) + \text{OH}^-$	$\leq 2.2 \cdot 10^{4\text{a}}$	–

## Продолжение Таблицы А1

4	$\text{Ru(I)} + \text{Ru(III)} \rightarrow 2 \text{Ru(II)}$	$3.4 \cdot 10^9$	[2]
5	$\text{Ru(II)} + e_{\text{aq}} \rightarrow \text{Ru(I)}$	$5.8 \cdot 10^{10}$	[3]
6	$\text{Ru(III)} + e_{\text{aq}} \rightarrow \text{Ru(II)}$	$6.0 \cdot 10^{10}$	[4]
7	$\text{Ru(III)} + \text{H} \rightarrow \text{Ru(II)} + \text{H}^+$	$4.5 \cdot 10^9$	[2]
8	$\text{OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1.2 \cdot 10^{10}$	[1]
9	$\text{Ru(II)} + \text{O}^- \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ru(III)} + 2 \text{OH}^-$	$\leq 2.2 \cdot 10^{4a)}$	–
10	$\text{Ru(III)} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Ru(II)} + \text{products}$	$60^b)$	[5]
11	$\text{Ru(I)} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{products}$	$0.2^b)$	[6]
12	$\text{Ru(II)} + \text{H} \rightarrow \text{Ru(II)-H}$	$9.5 \cdot 10^9$	[7]
13	$\text{Ru(II)} + \text{OH} \rightarrow \text{Ru(II)-OH}$	$8.0 \cdot 10^9$	[8]
14	$\text{Ru(II)} + \text{O}^- \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ru(II)-OH} + \text{OH}^-$	$\geq 10^{10c)}$	–
15	$2 \text{Ru(II)-OH} \rightarrow \text{products}$	$(1-2) 10^7$	[5]
16	$\text{Ru(I)} + \text{OH} \rightarrow \text{Ru(II)} + \text{OH}^-$	$\leq 4.5 \cdot 10^{9d)}$	–
17	$\text{Ru(I)} + \text{O}^- \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ru(II)} + 2\text{OH}^-$	$\leq 4.5 \cdot 10^{9d)}$	–

a) оценка по результатам расчетов;

b) константы скорости первого (псевдопервого) порядка,  $\text{с}^{-1}$ ;

c) гипотетическая экстраполяция на основе реакции (13).

d) гипотетическая экстраполяция на основе реакции (7).

Составим уравнения для определения квазистационарных (нижний индекс q) концентраций интермедиатов, приравнивая поочередно скорости их образования и гибели.

$$1. \quad \text{Для } [\text{H}]_q: V_0 = V_1 + V_2 + V_7 + V_{12},$$

где:  $V_1 = k_1[\text{H}]_q \cdot [\text{OH}^-]$ ,  $V_2 = k_2[\text{Ru(II)}]_q \cdot [\text{OH}^-]$  и т.д. с учетом большой и постоянной концентрации акцепторов  $\text{OH}^-$  и  $\text{Ru(II)}$  в растворе.

В этом уравнении можно пренебречь  $V_2$  в силу малой величины  $k_2$  по сравнению с другими константами скорости. Реакция (2) переноса электрона от H на комплекс  $\text{Ru}^{2+}$  минорна по сравнению с реакцией (12) присоединения H к лиганду (bpy) с образованием аддукта  $\text{Ru(II)-H}$  [7, 8]. Значением  $V_7$  пренебрегаем

в силу изначально ясной оценки малости произведения двух малых концентраций  $[\text{Ru(III)}]_q \cdot [\text{H}]_q$  по сравнению с произведениями концентраций в выражениях для  $V_1$  и  $V_{12}$ . Получим,  $V_1 + V_{12} = V_0$ . Подставив численные значения концентраций акцепторов и констант скоростей, найдем  $[\text{H}]_q = 3.0 \cdot 10^{-14}$  М.

2. Для  $[\text{e}_{\text{aq}}]_q$  имеем  $V_1 = V_5 + V_6$ . Пренебрегая  $V_6$  (малое произведение концентраций) по сравнению с  $V_5$ , используя найденное значение  $[\text{H}]_q$  получим  $[\text{e}_{\text{aq}}]_q = 2.8 \cdot 10^{-14}$  М. Вследствие не очень большой величины  $k_1$  имеем не полную конвертацию  $\text{H} \rightarrow \text{e}_{\text{aq}}$  и почти одинаковые величины для  $[\text{H}]_q$  и  $[\text{e}_{\text{aq}}]_q$ .

3. Для  $[\text{OH}]_q$ :  $V_0 = V_3 + V_8 + V_{13} + V_{16}$ . Без учета изначально малых  $V_3$  и  $V_{16}$  (аналогично предыдущим оценкам малых скоростей),  $[\text{OH}]_q = 5.3 \cdot 10^{-17}$  М.

4. Для сильно гидратированного  $\text{O}^-$  (аддукт  $\text{O}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  в таблице), пренебрегая малыми скоростями  $V_9$  и  $V_{17}$ , имеем  $V_8 = V_{14}$  и  $[\text{O}^- \cdot \text{H}_2\text{O}]_q \sim 1.9 \cdot 10^{-13}$  М. Здесь имеем дело с приблизительной оценкой, т. к. в литературе нет данных по реакции (14). Поэтому оценка  $k_{14}$  дана на основе аналогии с реакцией (13) с возможным некоторым увеличением константы скорости, связанном с электростатическим влиянием при переходе от нейтрального реагента ( $\text{OH}$ ) к отрицательно заряженному ( $\text{O}^-$ ) в реакции с положительно заряженным комплексом металла. Такой эффект отмечается для реакций  $\text{OH}$  и  $\text{O}^-$  [1]. Из сравнения  $[\text{OH}]_q$  и  $[\text{O}^- \cdot \text{H}_2\text{O}]_q$  очевидна сильная конвертация  $\text{OH} \rightarrow \text{O}^-$ , в отличие от конвертации  $\text{H} \rightarrow \text{e}_{\text{aq}}$ .

5. Для определения  $[\text{Ru(I)}]_q$  имеем  $V_2 + V_5 = V_4 + V_{11} + V_{16} + V_{17}$ . Здесь очевидно, что  $V_2 \ll V_5$ . Также видно, что  $V_{16}, V_{17} \ll V_{11}$ . Здесь произведения  $k_{16} \cdot [\text{OH}]_q$  и  $k_{17} \cdot [\text{O}^- \cdot \text{H}_2\text{O}]_q$ , несмотря на приближенные оценки, явно намного меньше, чем  $k_{11}$ . Далее,  $k_4 \cdot [\text{Ru(III)}]_q$  также много меньше, чем  $k_{11}$ , так как концентрация ( $[\text{Ru(III)}]_q$ ), интермедиата, образуемого в минорной реакции (3), вряд ли может превысить концентрацию радикальных интермедиатов, учитывая гибель  $\text{Ru(III)}$  в достаточно эффективных реакциях (4) и (10). Поэтому  $[\text{Ru(III)}]_q$  не превысит  $\sim 10^{-13}$  М, что достаточно для выполнения условия  $V_4 \ll V_{11}$ . Таким образом,  $V_5 = V_{11}$ , а  $[\text{Ru(I)}]_q = 8.15 \cdot 10^{-7}$  М. Столь большая концентрация данного интермедиата обеспечивается благодаря его эффективной генерации в реакции (5)

и сравнительно небольшой скорости гибели в реакции первого порядка (11). По-видимому,  $k_{11}$  является константой псевдопервого порядка для реакции Ru(I) с водой [6].

6. Для  $[\text{Ru(III)}]_q$ :  $V_3 + V_9 = V_4 + V_6 + V_7 + V_{10}$ . Здесь пренебрегаем  $V_3$  вследствие  $[\text{OH}]_q \ll [\text{O}^- \cdot \text{H}_2\text{O}]_q$ . Очевидно, можно не учитывать и  $V_6, V_7$  ввиду явной малости значений произведений  $k_6 \cdot [e_{\text{aq}}]_q$  и  $k_7 \cdot [\text{H}]_q$  по сравнению с константой скорости псевдопервого порядка  $k_{10}$ . Далее, с учетом полученного значения  $[\text{Ru(I)}]_q$ , имеем  $[\text{Ru(III)}]_q = 0.67 \cdot 10^{-20} \cdot k_9, \text{ M}$ .

Ввиду отсутствия данных по реакции (9), прибегнем к следующим оценкам. Воспользуемся измеренным в основном тексте диссертации (страница 88) значением  $\eta_{\text{SCL}} \cdot V_{\text{SCL}} = 4.1 \cdot 10^{-13} \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$ , где  $\eta_{\text{SCL}}$  – выход возбуждения Ru(II) в сонохемиллюминесцентной (СХЛ) реакции,  $V_{\text{SCL}}$  – ее скорость. Предположим, доминирующей (практически обеспечивающей всю регистрируемую интенсивность свечения) СХЛ реакцией в системе является реакция диспропорционирования (4), для которой  $\eta_{\text{SCL}} = 1$ . В этом случае из выражения  $k_4 \cdot [\text{Ru(I)}]_q \cdot [\text{Ru(III)}]_q = 4.1 \cdot 10^{-13} \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$ , при  $[\text{Ru(I)}]_q = 8.15 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ , найдем  $[\text{Ru(III)}]_q = 1.5 \cdot 10^{-16} \text{ M}$ , соответственно  $k_9 = 2.2 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ .

7. Полученные значения  $[\text{Ru(III)}]_q$  и  $k_9$  можно рассматривать как верхние пределы для этих параметров. Если  $k_9 < 2.2 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ , то концентрация  $[\text{Ru(III)}]_q$  будет меньше, чем  $1.5 \cdot 10^{-16} \text{ M}$ . В этом случае значимый вклад в СХЛ могут вносить помимо (4) другие СХЛ реакции, возможные в сонохимической системе с интермедиатными комплексами рутения. Однако, реакции с участием Ru(III) в их число не входят. Так, для обозначенной в диссертации реакции (6) даже при предельно высокой возможной концентрации Ru(III) имеем  $V_6 = 6.0 \cdot 10^{10} \cdot 1.5 \cdot 10^{-16} \cdot 2.8 \cdot 10^{-14} = 2.5 \cdot 10^{-19} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ . Это намного меньше измеренной величины  $4.1 \cdot 10^{-13} \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$ , даже без учета  $\eta_{\text{SCL}} = 0.4$  для данной реакции. Еще меньшим будет возможный вклад в СХЛ реакции (7) с  $\eta_{\text{SCL}} \leq 0.01$  [2]. Для реакции (10) с  $\eta_{10} = 5.3 \cdot 10^{-8}$  (см. стр 88) оценка величины  $\eta_{\text{SCL}} \cdot V_{\text{SCL}}$  дает предельно высокое возможное значение всего лишь  $4.8 \cdot 10^{-22} \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$ .

В силу высокой концентрации Ru(I) в щелочных растворах необходимо рассмотреть также возможные СХЛ реакции этого интермедиата без участия Ru(III). Такими реакциями могут явиться реакции (16) и (17). Реакция (16) энергодостаточна для образования в ней электронно-возбужденного комплекса и ранее предлагалась в качестве сонохемилюминесцентной [9]. Однако, сведений по константам скоростей реакций (16), (17) в литературе нет. Предположим, что реакции, которые идут, главным образом, по пути присоединения радикала к лиганду, т. е. (12) и (13), характерны только для комплексов Ru(II). Реакции же (16) и (17) в этом случае могут, как и в случае известной [2] реакции (7) для Ru(III), идти по пути взаимодействия радикала с комплексом путем переноса электрона с высокой скоростью. Положим для них, по аналогии с реакцией (7),  $k_{16} \sim k_{17} \sim 4.5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ . Таким образом, для реакций (16) и (17) выбираем заведомо высший предел скорости. В таком случае  $V_{16} = 2.0 \cdot 10^{-13} \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$ ,  $V_{17} = 7.0 \cdot 10^{-13} \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$ . При этих предположениях, для обеспечения всей интенсивности СХЛ по реакции (16) необходимо, чтобы было  $\eta_{16} = 2$ . Так как  $\eta$  не может быть больше единицы, возможен лишь частичный вклад реакции (16) в интенсивность СХЛ при допущении  $\eta_{16} \leq 1$ . Для реакции (17) допустимо полное или частичное обеспечение интенсивности СХЛ при условии  $\eta_{17} \leq 2 \cdot 10^{-3}$ . Учитывая гипотетический характер всех данных расчетов, ограничимся, как и в случае с  $k_9$ , верхними пределами:  $k_{16}, k_{17} \leq 4.5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ .

Заметим, однако, что достаточно высокий выход возбуждения для реакции (17), тем более (16), маловероятен. Высокий выход возбуждения в реакциях рутения более характерен для процесса переноса электрона на комплекс металла, чем для обратного процесса переноса электрона от комплекса металла на окислитель. Известная яркая хемилюминесцентная реакция с  $\eta = 0.4$  – это именно реакция восстановления Ru(III) гидратированным электроном (6) [2]. В другой реакции (4) с  $\eta = 1$ , реакции диспропорционирования  $\text{Ru(I)} + \text{Ru(III)} \rightarrow 2\text{Ru(II)}$ , также предпочтительна локализация возбуждения на восстановленном комплексе [10]. Эффективное возбуждение в реакции окисления Ru(I), несмотря на многолетние интенсивные исследования в области электрохемилюминесценции



комплексов рутения, не обнаружено. Поэтому более вероятной является обеспечение сонохемилюминесценции именно реакцией (4). Кроме того, при сонолизе в нейтральных растворах, в отсутствие эффективной реакции образования Ru(I), его концентрация будет на много порядков ниже, чем найденная концентрация в щелочном растворе.

Поэтому, если исходить из обеспечения сонохемилюминесценции реакциями (16) или (17), необходимо ожидать столь же многократного уменьшения интенсивности СХЛ в нейтральном растворе по сравнению с интенсивностью СХЛ в щелочном. Этого нет. Интенсивность СХЛ уменьшается всего лишь в 5 раз.

В связи с изложенным, сделаем также оценки квазистационарных концентраций интермедиатов при сонолизе нейтрального раствора  $10^{-4}$  М Ru(II), ограничившись, в отсутствие  $\text{OH}^-$ , схемой реакций по таблице 1 с учетом в ней реакций (2-4), (7), (11-13), (15, 16).

**8.** Для  $[\text{H}]_q$ :  $V_0 = V_2 + V_7 + V_{12}$

Пренебрегая  $V_2$  и  $V_7$  (см. п.1 расчетов) имеем  $V_0 = V_{12}$  и  $[\text{H}]_q = 2.0 \cdot 10^{-13}$  М.

**9.** Для  $[\text{OH}]_q$ :  $V_0 = V_3 + V_{13} + V_{16}$ . Без учета изначально малых  $V_3$  и  $V_{16}$   $V_0 = V_{13}$  и  $[\text{OH}]_q = 2.4 \cdot 10^{-13}$  М.

**10.** Для  $[\text{Ru(I)}]_q$  имеем  $V_2 = V_4 + V_{11} + V_{16}$ . Здесь очевидна малость произведения  $k_{16} \cdot [\text{OH}]_q$  по сравнению с  $k_{11}$ , поэтому пренебрегаем  $V_{16}$ . Получим  $V_2 = V_4 + V_{11}$ . Распишем его в явном виде и получим уравнение, содержащее в виде неизвестных величин  $k_2$  и концентрации интермедиатов рутения:

$$2 \cdot 10^{-17} \cdot k_2 = (0.2 + 3.4 \cdot 10^9 \cdot [\text{Ru(III)}]_q) \cdot [\text{Ru(I)}]_q \quad (*)$$

**11.** Для  $[\text{Ru(III)}]_q$ :  $V_3 = V_4 + V_7$ . В явном виде имеем:

$$2.4 \cdot 10^{-17} \cdot k_3 = 3.4 \cdot 10^9 \cdot [\text{Ru(I)}]_q \cdot [\text{Ru(III)}]_q + 9 \cdot 10^{-4} \cdot [\text{Ru(III)}]_q \quad (**)$$

**12.** По предыдущим пунктам имеем 2 уравнения и 4 неизвестных:  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $[\text{Ru(I)}]_q$ ,  $[\text{Ru(III)}]_q$ . Примем для  $k_3$  на основе расчетов по аналогичной реакции (9) оценку  $k_3 \leq 2.2 \cdot 10^4 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Оценим также верхний предел для скорости хемилюминесцентной реакции (4)  $V_4 = 3.4 \cdot 10^9 \cdot [\text{Ru(I)}]_q \cdot [\text{Ru(III)}]_q$ . Очевидно, что

эта скорость не может быть выше скорости процесса СХЛ в нейтральном растворе, которая в 5 раз меньше измеренной скорости для СХЛ в щелочном растворе, т.е. равна  $8.2 \cdot 10^{-14} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$ . Соответственно, для произведения концентраций:  $[\text{Ru(I)}]_q \cdot [\text{Ru(III)}]_q \leq 2.4 \cdot 10^{-23} \text{ М}^2$ .

Подставив эту величину и верхний предел для  $k_3$  в уравнение (\*\*), получим значение для  $[\text{Ru(III)}]_q \leq 5.0 \cdot 10^{-10} \text{ М}$ . Соответственно,  $[\text{Ru(I)}]_q \geq 4.8 \cdot 10^{-14} \text{ М}$ . Из уравнения (\*) теперь следует оценка для  $k_2 \geq 4.6 \cdot 10^3 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Оценим при этих параметрах возможность вклада в СХЛ реакции (16). Имеем  $V_{16} = k_{16} \cdot [\text{Ru(I)}]_q \cdot [\text{OH}]_q = 5.2 \cdot 10^{-17} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$ , что на три порядка меньше установленной скорости процесса СХЛ даже при допущении для этой реакции выхода  $\eta = 1$ . Для другой возможной хемилюминесцентной реакции в нейтральном растворе (7) имеем  $V_7 = k_7 \cdot [\text{Ru(III)}]_q \cdot [\text{H}]_q = 4.5 \cdot 10^{-13} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$ . С учетом известного для этой реакции  $\eta \leq 0.01$  [2] получим скорость генерации СХЛ в данной реакции не более чем  $4.5 \cdot 10^{-15} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$ , что также намного меньше измеренной скорости процесса СХЛ. Поэтому наиболее вероятно, что именно реакция (4) обеспечивает СХЛ и в нейтральном растворе.

Сделанные оценки, естественно не претендуют на абсолютную точность в связи с гипотетическим характером констант скоростей реакций образования интермедиатов (2) и (3). Однако, чтобы реакция (16) могла реально претендовать на роль доминирующей СХЛ реакции, необходимо, чтобы  $[\text{Ru(I)}]_q$  была на более чем на 3 порядка выше оцененного значения с соответствующим увеличением  $k_2$ . В силу объективного ограничения на произведение  $[\text{Ru(I)}]_q \cdot [\text{Ru(III)}]_q$  это потребует соответствующего уменьшения  $[\text{Ru(III)}]_q$  и  $k_3$ . В результате возникнет большой дисбаланс между константами скорости реакций Н и ОН с Ru(II), который не характерен, например, для аналогичных реакций (12) и (13). Поэтому нет разумных оснований для существенного отклонения от сделанных оценок в условиях действия в нейтральном растворе ограничения на достаточно высокие значения констант скоростей для реакций образования Ru(I) и Ru(III), связанного с тем, что реакции взаимодействия Ru(II) с Н и ОН идут по доминирующему пути образования аддуктов.

Все полученные расчетные данные по квазистационарным концентрациям интермедиатов многопузырькового сонолиза при постоянной скорости генерации радикалов Н и ОН равной  $1.92 \cdot 10^{-7} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$  приведены в таблице 2 (копия таблицы 4 в разделе 3.2.3).

Таблица А2 – Квазистационарные концентрации интермедиатов сонолиза, М

Раствор	Интермедиаты					
	Н	ОН	$e_{\text{aq}}$	$\text{O}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ru(I)	Ru(III)
$10^{-4} \text{ М Ru(II)}$ , 0.3 М КОН	$3.0 \cdot 10^{-14}$	$5.3 \cdot 10^{-17}$	$2.8 \cdot 10^{-14}$	$\sim 1.9 \cdot 10^{-13}$	$8.1 \cdot 10^{-7}$	$\leq 1.5 \cdot 10^{-16}$
$10^{-4} \text{ М Ru(II)}$	$2.0 \cdot 10^{-13}$	$2.4 \cdot 10^{-13}$	–	–	$\geq 4.8 \cdot 10^{-14}$	$\leq 5.0 \cdot 10^{-10}$

#### Литература

1. Пикаев, А. К. Современная радиационная химия. Радиолиз жидкостей и газов – М. Наука, 1986. – 440 с.
2. Jonah, C. D. Reaction of  $e_{\text{aq}}^-$  into excited states of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  / C. D. Jonah, M. S. Matheson, D. Meisel // J. Am. Chem. Soc. – 1978. – V. 100. – P.1449-1456.
3. Transients in the flash photolysis of aqueous solutions of tris (2,2'-bipyridine) ruthenium (II) ion / D. Meisel, M. S. Matheson, W. A. Mulac [et al.] // J. Phys. Chem. – 1977. – V. 81. – P. 1449-1452.
4. Chemiluminescence from the reaction of the hydrated electron with tris (bipyridyl)ruthenium(III) / J. E. Martin, E. J. Hart, A. W. Adamson [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1972. – V. 94. – P. 9238-9240.
5. Creutz, C. Reaction of tris(bipyridine) ruthenium(III) with hydroxide and its application in a solar energy storage system / C. Creutz, N. Sutin // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. – 1975. – V. 72 – № 8. – P. 2858-2862.
6. On the nature of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  in aqueous solution / Q. G. Mulazzani, S. Emmi, P. G. Fuochi, [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1978. – V. 100. – P. 981-983.

7. Madden, K. P. Critical review of aqueous solution reaction rate constants for hydrogen atoms / K. P. Madden, S. P. Mezyk // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2011. –V. 40. – P. 023103-1-023103-43.
8. Radiolytic study of the reactions of hydroxyl radical with cobalt(III), iron(II), and ruthenium(II) complexes containing 2,2'-bipyridyl and cyano ligands / A. C. Maliyackel, W. L. Waltz, J. Lilie [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1990. – V. 29 – № 2. – P. 340-348.
9. Choi, Jai - Pil. Electrogenated chemiluminescence (ECL) 79. Reductive-oxidation ECL of tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II) using hydrogen peroxide as a coreactant in pH 7.5 phosphate buffer solution / Jai - Pil Choi, J. B. Allen // *Analytica Chimica Acta.* – 2005. – V. 541 – P. 143-150.
10. Juris, A. Ru(II) Polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence / A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti // *Coordination Chemistry Reviews.* – 1988. – V. 84. – P. 85-277.