

DOI: 10.15643/swipc-2024-25

Активация радиолюминесценции ионов Tb^{3+} в этиленгликоле акцепторами электрона

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

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

*Email: abdr-73@ya.ru

Обнаружена активация радиолюминесценции иона Tb^{3+} в этиленгликоле акцепторами сольватированного электрона (e_{sol}^-): ионами H^+ , Cd^{2+} . Механизм данной активации заключается в подавлении акцепторами реакций тушения (восстановления) возбужденных ионизирующим излучением ионов Tb^{3+} сольватированными электронами: $*Tb^{3+} + e_{sol}^- \rightarrow Tb^{2+}$. Примененные акцепторы электронов не влияют на квантовый выход фотолюминесценции иона Tb^{3+} . Ранее подобный эффект был обнаружен при исследовании радиолюминесценции водных растворов некоторых солей лантанидов.

Ключевые слова: ион тербия(III), радиолюминесценция, сольватированный электрон, тушение и активация люминесценции

1. ВВЕДЕНИЕ

Радиолюминесценция (РЛ) – свечение, возникающее под действием ионизирующих излучений, привлекает исследователей как в связи с актуальностью выявления детальных механизмов преобразования в свет энергии радиации, так и с возможностью применения РЛ для детектирования ионизирующих излучений [1], создания автономных источников света и даже лазеров с накачкой ионизирующими излучениями [2, 3]. Особый интерес представляет РЛ ионов лантанидов Ln^{3+} ($Ln = Ce, \dots, La$), которая возникает при радиационном облучении растворов соединений этих ионов [4, 5]. Хорошая растворимость, легкость идентификации спектров испускания, достаточно высокие значения квантового выхода фотолюминесценции позволяют успешно использовать эти ионы для изучения процессов образования и дезактивации возбужденных состояний при радиолизе водных растворов [4-6].

Важное значение для указанных выше применений РЛ имеют выходы РЛ (количество фотонов, излучаемых на 100 эВ поглощаемой в среде энергии ионизирующего излучения). Эти выходы могут значительно снижаться вследствие специфического тушения РЛ, отсутствующего при фотолюминесценции (ФЛ) [4]. Для случая РЛ водных растворов ионов

лантанидов наличие подобного тушения впервые было показано на примере тушения РЛ Tb^{3+} гидратированным электроном (e_{aq}^-) [7]. В данной работе это тушение было обосновано наличием эффекта активирования (увеличения выхода) РЛ иона тербия при добавлении в эти растворы акцепторов e_{aq}^- . Механизм этой активации заключается в следующем. При радиационном воздействии на водный раствор, в отличие от процесса фотовозбуждения Tb^{3+} , совместно с образованием ионов $*Tb^{3+}$ при прямом действии на Tb^{3+} заряженных частиц (столкновениях с массой создаваемых при поглощении рентгеновских квантов фотоэлектронов и вторичных электронов при рентгеновском облучении) [7], генерируются также гидратированные электроны [1]. Они тушат возбужденные ионы тербия, реагируя с ними в треках заряженных частиц и околотрековых пространствах, где достаточна велика концентрация как $*Tb^{3+}$, так и e_{aq}^- . Акцепторы электрона подавляют этот процесс, активируя тем самым частично потушенную радиолюминесценцию (РЛ) иона лантанида. Таким образом, добавляя в раствор акцепторы e_{aq}^- , можно добиться двухкратного увеличения выхода РЛ Tb^{3+} в водных растворах [4]. Недавно существование специфического тушения и возможности повышения выхода РЛ добавлением акцепторов гидратированных электронов былм показаны также и для водных растворов Gd^{3+} и Dy^{3+} [8]. Такая же активация люминесценции иона Tb^{3+} в присутствии акцепторов электрона была найдена и для случая однопузырькового сонолиза движущимся пузырьком водных растворов хлорида тербия [9]. Это явилось дополнительным подтверждением обнаруженной в работе [10] генерации e_{aq}^- при данном виде сонолиза водных растворов.

Наличие эффекта специфического тушения РЛ в растворах соединений лантанидов в неводных (органических) растворителях ранее не было установлено. В связи с этим в настоящей работе рассмотрено влияние акцепторов сольватированного электрона на РЛ хлорида тербия в этиленгликоле. Выбор данного растворителя обусловлен тем, что при его облучении ионизирующими излучениями, как известно, выход сольватированных электронов достаточно высок и достигает $G(e_{sol}^-) = 1.2$ (для сравнения в воде $G(e_{aq}^-) = 2.7$) [11].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления растворов использовали этиленгликоль «высший сорт», HCl и соли $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ (99,9 %, Lanhit LTD), $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ марки «хч». Этиленгликоль насыщали HCl методом изотермической перегонки [12]. На дно колбы наливали небольшое количество соляной кислоты, помещали в колбу открытую пробирку с этиленгликолем. Колбу закрывали пробкой и выдерживали 3–4 суток. Концентрацию соляной кислоты в этиленгликоле определяли титрованием раствором NaOH известной концентрации. Радиолюминесценцию возбуждали в заполненной исследуемым раствором тонкостенной полиэтиленовой кювете объемом 2 мл с помощью коллимированного пучка излучения от микрофокусной рентгеновской трубки БСМ-1 с медным зеркалом анода под напряжением 45 кВ. Свет РЛ для регистрации его спектра поступал на входную щель сканирующего монохроматора МДР-23, детектором свечения служил счетчик фотонов PCU-100. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) растворов регистрировали также на спектрофлуориметре Fluorolog-3 ($\lambda^* = 369$ нм), спектры поглощения – на спектрофотометре Shimadzu 1800.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрено влияние добавок акцепторов e_{sol}^- на спектры и интенсивность РЛ и ФЛ иона Tb^{3+} в растворах $TbCl_3$ в этиленгликоле. Спектры ФЛ растворов $TbCl_3$ с исследуемыми добавками регистрировались на спектрофлуориметре Fluorolog-3, и было установлено, что акцепторы: Cd^{2+} , H^+ , а также Cl^- , не являющийся акцептором e_{sol}^- , не оказывают влияния на форму спектров и интегральную интенсивность ФЛ при использованных в работе концентрациях добавок (рис. 1).

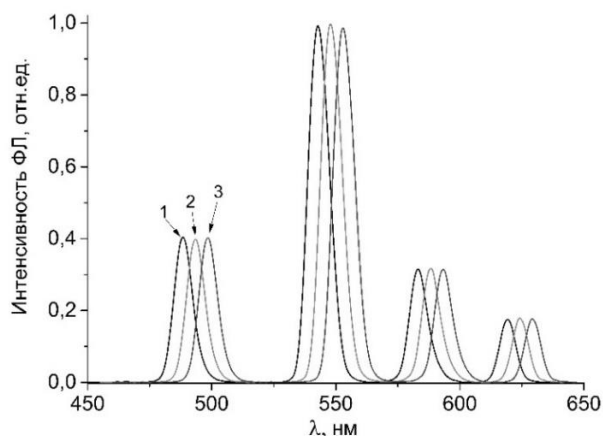


Рис. 1. Спектры ФЛ раствора хлорида тербия в этиленгликоле: без добавок – 1, в присутствии 0.75 М $CdCl_2$ – 2 и 0.4 М HCl – 3. $[TbCl_3] = 0.005$ М, $\lambda^* = 365$ нм, спектры нормированы по максимальной интенсивности при 543 нм. Для наглядности спектры 2 и 3 сдвинуты на 5 и 10 нм соответственно относительно спектра 1

На рис. 2 приведены спектры РЛ 0.005 М раствора хлорида тербия в этиленгликоле, а также РЛ этого раствора в присутствии добавок $CdCl_2$ и HCl . Все эти спектры зарегистрированы в одинаковых условиях с помощью монохроматора МДР-23 и, как видно из рисунка, совпадают по спектральному распределению.

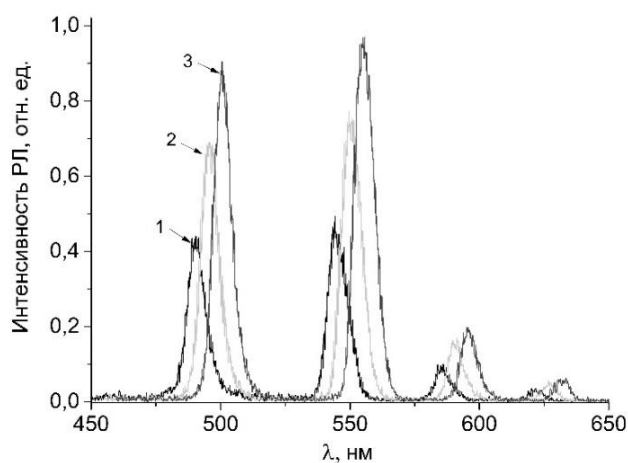


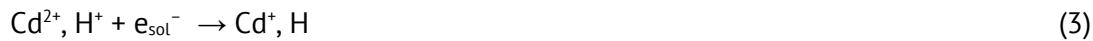
Рис. 2. Спектры РЛ раствора хлорида тербия в этиленгликоле: без добавок – 1, в присутствии 0.75 М $CdCl_2$ – 2 и 0.4 М HCl – 3. $[TbCl_3] = 0.005$ М, спектры нормированы по максимальной интенсивности при 543 нм. Для наглядности спектры 2 и 3 сдвинуты на 5 и 10 нм соответственно относительно спектра 1

Отсутствие влияния акцепторов на выход ФЛ позволяет полагать, что их активирующее действие на выход РЛ (увеличение интенсивности в максимумах полос и интегральной интенсивности свечения в присутствии акцепторов, см. рис. 1, 2) связано с подавлением акцепторами реакций специфического тушения возбужденного иона тербия радикальными продуктами радиолиза растворителя.

Таким образом, при радиолизе растворов хлорида тербия в этиленгликоле в присутствии акцепторов происходят следующие основные реакции. Образуются возбужденные ионы Tb^{3+} и продукты радиолиза этиленгликоля (P):



Акцепторы Cd^{2+} или H^+ захватывают сольватированный электрон:



и ингибируют реакцию специфического тушения:



тем самым увеличивая выход РЛ по реакции излучательной дезактивации возбужденных ионов:



Как видно из рисунков, такое действие характерно для всех изученных акцепторов. Согласно представлениям о подавлении реакций тушения в треках ионизирующих частиц, зависимости величины эффекта активирования от концентрации акцепторов представляют собой характерные кривые (рис. 3) с достижением насыщения при больших концентрациях (более 0.2–0,3 М) эффективных акцепторов, что согласуется с известным эффектом полного захвата доступных радикалов при таких концентрациях акцепторов [10].

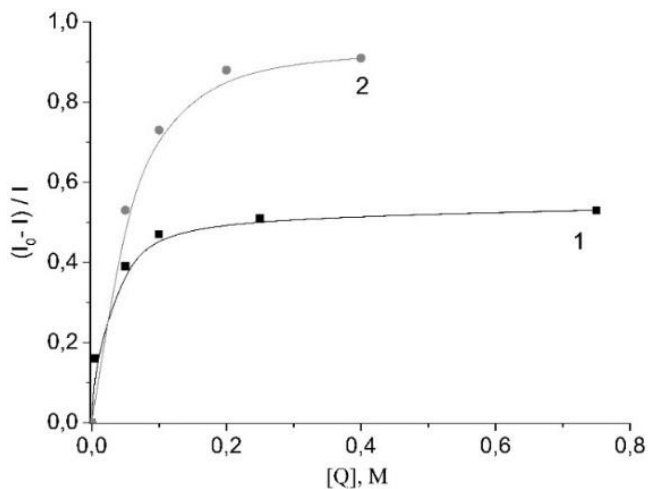


Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности РЛ 0.005 М растворов хлорида тербия в этиленгликоле от концентрации акцепторов (Q): Cd^{2+} – 1, H^+ – 2

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлен эффект активирования (увеличения интенсивности) радиолуминесценции иона тербия(III) в растворах в этиленгликоле при добавлении акцепторов сольватированного электрона, свидетельствующий о наличии реакции специфического тушения возбужденного иона Tb^{3+} этим первичным продуктом радиолиза этиленгликоля, ингибируемой акцепторами e_{sol}^- . Для получения максимальной величины светового выхода радиолуминесценции иона тербия необходимо присутствие в растворе акцепторов сольватированного электрона в высокой концентрации (до 0.3 моль/л).

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2022-0077).

Спектрофотометрические исследования проводились на оборудовании Центра коллективного пользования «Агидель» Института нефтехимии и катализа (Уфимский федеральный научный центр РАН).

Литература

1. Пикаев А. К. Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. М.: Наука, 1986. - 440 с.
2. Серёгина Е. А., Серёгин А. А., Тихонов Г. В. Радиолуминесцентные свойства трехвалентных лантанидов в уранилсодержащих растворах оксихлорида фосфора // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48, № 6. С. 440–446.
3. Seregina E. A., Dyachenko P. P., Tikhonov G. V. Application of an Accelerator for Subthreshold Diagnostics of Active Liquid Media for Direct Nuclear Pumped Lasers / Proc. of 14 Int. Conf. on Ion Beam Analysis/VI Europ. Conf. on Accelerators in Applied Research and Technology (IBA-14 / ECAART-6). Dresden, Germany, July 26-30, 1999 // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (NIM) B. 2000. Vol. 161–163. P. 1022–1026.
4. Казаков В. П., Шарипов Г. Л. Радиолуминесценция водных растворов. М.: Наука, 1986. – 136 с.
5. Kukinov A. A., Balashova T. V., Ilichev V. A., et al. X-Ray excited luminescence of organo-lanthanide complexes // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. Vol. 21. 16288.
6. Полуэктов Н. С., Кононенко Л. И., Ефрюшина Н. П., Бельтюкова С. В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантанидов. Киев: Наукова Думка, 1989. – 256 с.
7. Шарипов Г. Л., Казаков В. П. О дезактивации гидратированными электронами ионов Tb^{3+} , возбуждаемых при радиолизе // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 1. С. 254.
8. Шарипов Г. Л., Гареев Б. М., Абдрахманов А. М., Якшембетова Л. Р. Активация однопузырьковой сонолюминесценции и радиолуминесценции ионов Gd^{3+} и Dy^{3+} акцепторами электрона в водных растворах как следствие генерации гидратированного электрона при сонолизе и радиолизе воды // Известия УНЦ РАН. 2021. № 4. С. 23–30.
9. Sharipov G. L., Gareev B. M., Abdрахmanov A. M. Confirmation of hydrated electrons formation during the moving single-bubble sonolysis: Activation of Tb^{3+} ion sonoluminescence by e_{aq}^- acceptors in an

- aqueous solution // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2020. Vol. 402. P. 112800.
10. Шарипов Г. Л., Абдрахманов А. М., Гареев Б. М., Якшембетова Л. Р. Стимулированная электроном люминесценция $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ при сонолизе растворов $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ и $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ // Известия РАН. Серия физическая. 2020. Т.84, № 5. С. 685–687.
 11. Пикаев А. К. Сольватированный электрон в радиационной химии. М.: Наука, 1969.
 12. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества / изд. 4-е, доп. и пер. М.: Химия, 1974. - 408 с.
 13. Пикаев А. К., Шилов В. П., Спицын В. И. Радиолиз водных растворов лантанидов и актинидов. М.: Наука, 1983. - 240 с.

Activation of Tb^{3+} ions radioluminescence in ethylene glycol by electron acceptors

G. L. Sharipov, A. M. Abdrakhmanov*, L. R. Yakshembetova

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

*Email: abdr-73@ya.ru

Activation of Tb^{3+} ion radioluminescence in ethylene glycol by acceptors of solvated electron (e_{sol}^-): H^+ , Cd^{2+} ions has been detected. The mechanism of this activation consists in suppression of quenching (reduction) reactions of Tb^{3+} ions excited by ionizing radiation by acceptors of solvated electron: $^*\text{Tb}^{3+} + e_{\text{sol}}^- \rightarrow \text{Tb}^{2+}$. The applied electron acceptors do not affect the quantum yield of Tb^{3+} ion photoluminescence. Previously, a similar effect was detected in the study of some lanthanide salts aqueous solutions radioluminescence.

Keywords: terbium(III) ion, radioluminescence, solvated electron, luminescence quenching and activation