

DOI: 10.15643/vnpm-2023-41

## СОНОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ИОНОВ $Ce^{4+}$ , $Eu^{3+}$ и $Sm^{3+}$ СОЛЬВАТИРОВАННЫМ ЭЛЕКТРОНОМ

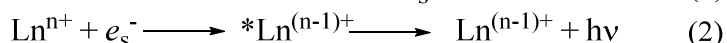
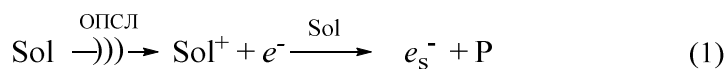
***Василюк К.С., Якупова С.М., Галимов Д.И., Гареев Б.М., Абдрахманов А.М., Шарипов Г.Л.***

*Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,  
лаборатория химии высоких энергий и катализа, Уфа, Россия  
e-mail: [kristina.vasiluk@inbox.ru](mailto:kristina.vasiluk@inbox.ru)*

Сонохемилюминесценция (СХЛ) [1] возникает вследствие протекания химических реакций продуктов сонолиза, попадающих из пузырьков в объем раствора, с присутствующими в растворе веществами. Среди таких сонохимических реакций особое внимание привлекают возможные хемилюминесцентные реакции с участием сольватированного электрона ( $e_s^-$ ). Последний образуется при инъекции электронов из неравновесной плазмы, периодически генерируемой в движущемся пузырьке. Учитывая высокий восстановительный потенциал  $e_s^-$  ( $E_{ок} = -2,9$  В) и экзотермичность химических реакций с его участием [2], можно предположить, что СХЛ возможна при восстановлении ионов лантанидов по реакции:  $Ln^{n+} + e_s^- \rightarrow *Ln^{(n-1)+}$ .

Для подтверждения данного предположения были изучены спектры однопузырьковой сонолюминесценции (ОПСЛ) в режиме движения пузырька, фотолюминесценции и поглощения растворов  $LnCl_3 \cdot yH_2O$  ( $Ln = Eu, Sm, Yb, Tm, Ce$ ;  $y = 6, 7$ ),  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ ,  $EuCl_2$ ,  $SmCl_2 \cdot (THF)_2$  в воде и этиленгликоле, а также действие на ОПСЛ акцепторов  $e_s^-$ . В случае  $Ce^{4+}$ ,  $Eu^{3+}$  и  $Sm^{3+}$  в спектрах ОПСЛ на фоне континуума растворителя обнаружены широкие максимумы люминесценции при 365, 465 и 754 нм, соответственно. Установлено, что эмиттерами данной ОПСЛ являются ионы  $*Ce^{3+}$ ,  $*Eu^{2+}$  и  $*Sm^{2+}$ , которые образуются в элементарном акте сонохимического восстановления ионов  $Ce^{4+}$ ,  $Eu^{3+}$  и  $Sm^{3+}$  сольватированным электроном. Генерация СХЛ с участием иттербия и тулия при тех же условиях сонолиза не обнаружена. С целью объяснения отсутствия СХЛ в случае  $Yb^{3+}$  и  $Tm^{3+}$  проведена теоретическая оценка изменения свободной энергии процесса переноса электрона ( $\Delta G$ ). Полученные значения  $\Delta G$  позволяют спрогнозировать генерацию ХЛ при взаимодействии ионов  $Ce^{4+}$ ,  $Eu^{3+}$  и  $Sm^{3+}$  с  $e_s^-$ . Для иттербия и тулия процесс переноса электрона с заселением  $5d^1$ -уровней  $Yb^{2+}$  и  $Tm^{2+}$  – эндотермический.

На основании полученных результатов предложена следующая вероятная схема генерации СХЛ:



$Ln = Ce, Eu, Sm$ ;  $n = 3, 4$ ; Sol - растворители:  $H_2O, C_2H_4(OH)_2$ ;

P - продукты сонолиза растворителей.

Протоны  $H^+$  тушат СХЛ, акцептируя  $e_s^-$  по реакции (3) конкурентной (2):



Таким образом, обнаружена способность ионов европия, церия и самария к хемилюминесценции в облучаемых ультразвуком растворах вследствие генерации электронно-возбужденных состояний ионов  $*Ln^{(n-1)+}$  в элементарном акте восстановления  $Ln^{n+}$  ( $n = 3, 4$ ) сольватированным электроном.

### Литература

1. Nikitenko S.I., Pflieger R. // Ultrason. Sonochem. 2017. V. 35. P. 623-630.
2. Sharipov G.L., Yakshembetova L.R., Abdrakhmanov A.M., Gareev B.M. // Ultrason. Sonochem. 2019. V. 58. 104674.