

*На правах рукописи*

*Якшешев*

ЯКШЕМБЕТОВА ЛУИЗА РУЗИЛЕВНА

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

**1.4.4. Физическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Уфа – 2021**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук (в лаборатории химии высоких энергий и катализа Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН))

**Научный руководитель:** **Шарипов Глюс Лябибович**  
доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией химии высоких энергий и катализа Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

**Официальные оппоненты:** **Зимин Юрий Степанович**  
доктор химических наук, профессор, заместитель заведующего кафедрой физической химии и химической экологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет»

**Казачек Михаил Викторович**  
кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики геосфер Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева – Федерального государственного бюджетного учреждения науки Дальневосточного отделения Российской академии наук

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», г. Казань

Защита диссертации состоится 22 сентября 2021 года в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.1.218.02 на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450076, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 141, (ИНК УФИЦ РАН, конференц-зал). Тел./факс: (347)2356066. E-mail: dissovetioh@gmail.com.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук и на официальном сайте Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу:

[http://ufaras.ru/wp-content/uploads/2021/06/2021\\_6\\_yakshembetovlr\\_dissertatsiya.pdf](http://ufaras.ru/wp-content/uploads/2021/06/2021_6_yakshembetovlr_dissertatsiya.pdf)

Автореферат разослан 7 июля 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат химических наук



Цыпышева И.П.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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  $\text{Tb}^{3+}$  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 характерные механизмы активации и тушения СЛ и СХЛ 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 учетом результатов предыдущих исследований по выбору модельных соединений, были поставлены и решены следующие

### **Задачи исследования:**

1. Изучить и выяснить механизмы влияния на СЛ иона  $\text{Tb}^{3+}$  в водном растворе  $\text{TbCl}_3$ : температуры раствора; ионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$ , известных тушителей люминесценции  $\text{Tb}^{3+}$ ; диметилсульфоксида, известного активатора люминесценции f-f ионов трехвалентных лантанидов.
2. Провести поиск СХЛ 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 (ХЛ) в окислительно-восстановительных процессах.

**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 СЛ 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 СЛ 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 следует учитывать при разработке сонолюминесцентных методов анализа, методов визуализации акустических полей и специальных источников света. Яркая СХЛ рутения(II) и (III) и выявленные эффекты ее активации и тушения различными веществами рекомендуются для разработки новых люминесцентных диагностикумов.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Схемы сонохемилюминесцентных реакций радикальных продуктов сонолиза воды с ионом  $Ru(bpy)_3^{2+}$  в нейтральном и щелочном растворах;
2. Генерация гидратированного электрона при однопузырьковом сонолизе нейтральных водных растворов;
3. Сонохимический процесс *in situ* превращения диметилсульфоксида – активатора в тушитель люминесценции иона  $Tb^{3+}$  – 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 базу данных Web of Science, а также 6 тезисов докладов в сборниках материалов конференций.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 141 страницах, включает 36 рисунков, 5 таблиц, 2 схемы и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и приложения А.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Первая глава** посвящена литературному обзору работ по: СЛ атомов щелочных металлов, ионов  $\text{Ln}^{3+}$  и  $\text{UO}_2^{2+}$  в водных растворах; атомов переходных металлов в органических растворах; многопузырьковой СХЛ (МПСХЛ) хелатного комплекса тербия(III) в водном растворе. Сделан вывод, что основным источником свечения в растворах при сонолизе является образование возбужденных атомов или ионов металлов в результате проникновения соединений металлов в кавитационные пузырьки и ударного возбуждения при неупругих соударениях с частицами, возникающими в неравновесной плазме пузырьков. Свечение металла имеет место наряду со свечением плазмы, существующим и в его отсутствие. Существуют еще два механизма. Первый – сонофотолюминесценция (СФЛ) ионов металлов, второй – их СХЛ в реакциях с поступающими из пузырьков в раствор продуктами сонолиза, генерирующими возбужденные ионы. При этом механизм генерации СХЛ малоизучен, скудны сведения о механизмах тушения возбужденных состояний ионов металлов, играющего важную роль в формировании конечного выхода фотонов.

Во **второй главе** (экспериментальная часть) приведены методики очистки исходных соединений, растворителей, проведения и анализа продуктов реакций, проведения темновых и люминесцентных измерений с описанием экспериментального оборудования, в том числе собственного изготовления.

**Третья глава** посвящена обсуждению результатов изучения механизмов тушения многопузырьковой СЛ (МПСЛ) иона Tb(III), механизмов активации и тушения найденного нами нового примера яркой СХЛ в водных растворах  $\text{Ru}(\text{bpy})_2^{2+}$  и  $\text{Ru}(\text{bpy})_2^{3+}$ .

### 1. Механизмы тушения многопузырьковой сонолюминесценции иона Tb(III)

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

Люминесценция возбужденного иона  $^* \text{Tb}^{3+}$  на фоне континуума СЛ продуктов сонолиза воды ( $\text{OH}^*$ ,  $\text{H}_2\text{O}^*$ ) известна в водных растворах 0.1-1 М  $\text{TbCl}_3$ . В водном растворе

1 М  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$  максимумы  $\text{Tb}^{3+}$  в спектре МПСЛ отсутствуют<sup>1</sup>. Ион  $\text{NO}_3^-$  может гасить и фотолюминесценцию (ФЛ)  $\text{Tb}^{3+}$  из-за поглощения возбуждающего света  $< 350$  нм анионом  $\text{NO}_3^-$ . Но при возбуждении в области 365 нм и более, интенсивности ФЛ в растворах  $\text{TbCl}_3$  и  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$  близки, т. е. истинное тушение по реакции  $^*\text{Tb}^{3+} + \text{NO}_3^-$  не существует. Оценки показали, что поглощение  $\text{NO}_3^-$  УФ части континуума МПСЛ воды, которое может возбуждать ФЛ тербия, не может объяснить факт тушения его МПСЛ ионом нитрата, т. к. ввиду малого квантового выхода ФЛ  $\text{Tb}^{3+}$ , вклад переизлучения недостаточен для обеспечения интенсивности его свечения. Оно обусловлено возбуждением тербия вследствие неупругих соударений с «горячими» частицами в кавитационных пузырьках. Предположено, что тушение МПСЛ в растворе  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$  связано со специфическим (обусловленным только сонолизом) действием  $\text{NO}_3^-$  на люминесценцию тербия. Для проверки этой гипотезы изучено тушение ФЛ и МПСЛ тербия в присутствии  $\text{NO}_3^-$ , а также  $\text{NO}_2^-$ , как возможной примеси, возникающей в растворах  $\text{NO}_3^-$ .

Влияние  $\text{NaNO}_3$  на интенсивности МПСЛ  $\text{TbCl}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  показано на рисунке 1. Начальное тушение МПСЛ воды объясняется тривиальным поглощением континуума  $\text{NO}_3^-$  в коротковолновой области. Дальнейшее повышение интенсивности континуума при высокой концентрации солей является общим фактом и объясняет активирующее влияние  $\text{NaNO}_3$ . Однако его действие на МПСЛ  $\text{Tb}^{3+}$  прямо противоположно этой тенденции.

Оказалось, что в соответствии с найденной эффективностью тушения (Рисунок 1), максимумы тербия в спектрах МПСЛ можно зарегистрировать для растворов  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3]=0.1-0.2$  М. Далее, добавление  $\text{NaNO}_3$  «хч» в концентрации до 3 М к раствору 0.1 М  $\text{TbCl}_3$  не влияет на длительность ФЛ тербия  $\tau$  (420 мкс) при импульсном возбуждении ( $\lambda_{\text{ex}} = 490$  нм – возбуждение на уровень  $^5\text{D}_4$ , 337 нм – возбуждение  $^5\text{D}_3$  (это уровни, связанные с переходами 4f-4f), 219 нм – возбуждение при переходе 4f-5d.)). Это свидетельствует об отсутствии значимого тушения, связанного с переносом энергии на уровни энергии иона  $\text{NO}_3^-$ . Следовательно, существует другой механизм тушения  $^*\text{Tb}^{3+}$  ионом  $\text{NO}_3^-$ .

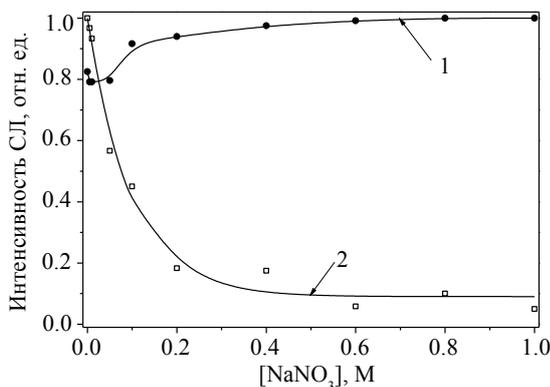
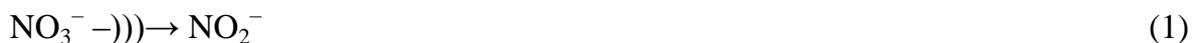


Рисунок 1 – Зависимость интенсивности МПСЛ 0.2 М  $\text{TbCl}_3$  от  $[\text{NaNO}_3]$ : в максимуме континуума воды  $\lambda = 400-410$  нм – (1), в максимуме  $\text{Tb}^{3+}$  490 нм – (2)

Известно, что ион  $\text{NO}_2^-$  сильно тушит люминесценцию тербия<sup>2</sup>. Поэтому вероятное объяснение тушения МПСЛ тербия ионом нитрата заключается в образовании при сонолизе ионов  $\text{NO}_2^-$ :



<sup>1</sup> Шарипов, Г.Л. Сонолюминесценция водных растворов солей лантанидов / Г.Л. Шарипов, Р.Х. Гайнетдинов, А.М. Абдрахманов // Изв. АН, сер. хим. – 2003 – № 9 – С. 1866-1869.

<sup>2</sup> 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. – Р. 15-19.

Тушение  $^*Tb^{3+}$  при взаимодействии с  $NO_2^-$  обусловлено электронообменным резонансным переносом энергии с состояния  $^5D_4$  иона  $Tb^{3+}$  на триплетный уровень иона  $NO_2^-$ . Реализация этого канала тушения возможна и при сонолизе водных растворов тербия, содержащих  $NO_3^-$ .

Образование тушителя в растворах, содержащих  $NO_3^-$ , подтверждается снижением интенсивности ФЛ тербия при сонолизе (Рисунок 2). Данное тушение можно связать с накоплением  $NO_2^-$ . Однако, конверсия  $NO_3^- \rightarrow NO_2^-$  (1) состоит из ряда стадий (2),(3),(4) и является длительной (Рисунок 2):



Это не позволяет объяснить наблюдаемое «мгновенное» тушение МПСЛ тербия. Скорее всего, конверсия (1) связана с пиролизом иона  $NO_3^-$  в пузырьках (5). Для разложения нитрата натрия достаточно 300 °С. При этой температуре возможно существование и люминесценция солей тербия в газовой фазе.

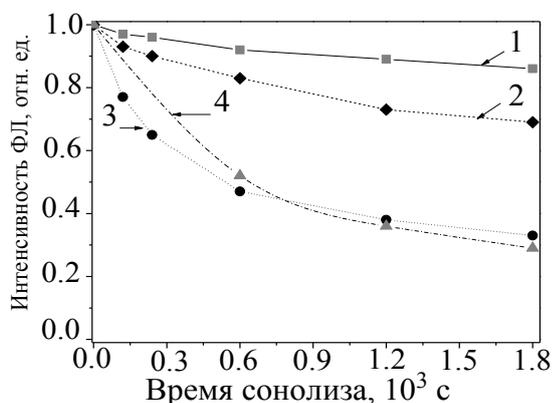


Рисунок 2 – Зависимость интенсивности ФЛ 545 нм 0.2 М  $TbCl_3$  в воде от времени сонолиза в присутствии  $NaNO_3$ : 1 – 0.01 М, 2 – 0.1 М; 3,4 – 1 М. Насыщение воздухом 1-3, аргоном – 4

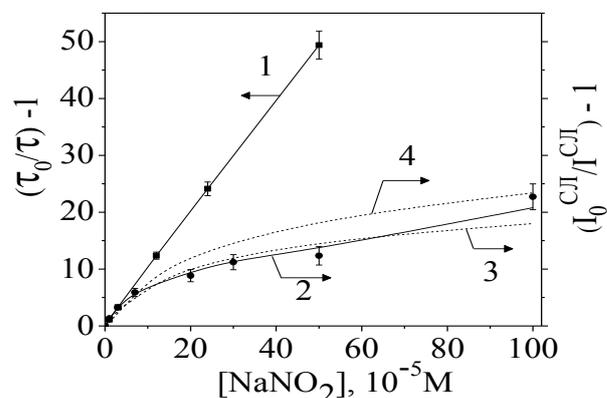


Рисунок 3 – Тушение ФЛ – (1), МПСЛ – (2) 0.1 М  $TbCl_3$  в воде в присутствии  $NaNO_2$ . 3, 4 – расчетные кривые тушения при  $t_b = 20$  и 15 мкс соответственно

При динамическом тушении ФЛ зависимости Штерна-Фольмера для длительностей  $\tau$  и интенсивностей  $I$  люминесценции являются прямыми и совпадают. Близки эти зависимости и при сопоставлении ФЛ с МПСЛ при концентрациях тушителя  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  М (Рисунок 3). При дальнейшем повышении концентрации эффективность тушения МПСЛ заметно ниже, чем при ФЛ. Объясняется этот эффект большим  $\tau$  (400 мкс)  $^*Tb^{3+}$  и возможностью перехода его за это время из пузырька, где он образуется, в раствор. На основе этой модели двухстадийной дезактивации, впервые предложенной при изучении изотопного эффекта ( $D_2O/H_2O$ ) МПСЛ тербия<sup>3</sup>, были получены расчетные кривые 3 и 4 для разных значений времени нахождения возбужденного иона в пузырьке  $t_b$ . Эти кривые, удовлетворительно описывают приведенную экспериментальную кривую 2 тушения (Рисунок 3).

<sup>3</sup> 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.

## 1.2 Тушение сонолюминесценции иона Tb(III) диметилсульфоксидом и SO<sub>2</sub>

Замещая H<sub>2</sub>O в координационной сфере иона \*Tb<sup>3+</sup> на молекулы ДМСО, можно уменьшить безызлучательную дезактивацию при ФЛ вследствие размена энергии электронного кванта тербия на кванты колебаний ОН групп воды<sup>3</sup>. Можно было ожидать, что из-за влияния на жидкофазную стадию дезактивации \*Tb<sup>3+</sup>, добавление ДМСО в водные растворы TbCl<sub>3</sub>, должно увеличить (но меньше, чем при ФЛ) интенсивность максимумов Tb<sup>3+</sup> в спектрах МПСЛ. Этот факт мог стать аргументом в пользу механизма пузырькового возбуждения и стадийной дезактивации МПСЛ тербия. Изучили влияние ДМСО на ФЛ и МПСЛ водных растворов TbCl<sub>3</sub>. Установлено что, интенсивность ФЛ и время жизни \*Tb<sup>3+</sup> растут при увеличении концентрации ДМСО. При полной замене H<sub>2</sub>O на ДМСО I<sub>ФЛ</sub> растет в 14 раз, а τ – в 3.5 раза. Но, в отличие от ФЛ, ДМСО не активизирует, а тушит МПСЛ тербия (Рисунок 4).

Спектр МПСЛ в воде содержит континуум растворителя и максимумы \*Tb<sup>3+</sup> 488 и 545 нм. Увеличение доли ДМСО ведет к росту континуума и к снижению интенсивности максимумов Tb<sup>3+</sup>. При [ДМСО] выше 10 М, максимумы Tb<sup>3+</sup> подавляются полностью. В растворах, насыщенных Ar, с ростом [ДМСО] происходят аналогичные изменения. Интенсивность континуума растворителя монотонно растет с увеличением содержания ДМСО в растворах. При полной замене воды на ДМСО интенсивность континуума растет в 7 раз, а при насыщении Ar – еще в 3 раза. Таким образом, предположение об активирующем действии ДМСО на МПСЛ Tb<sup>3+</sup> не оправдалось.

Основными продуктами сонолиза при малых [ДМСО] являются ОН радикалы и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, а при более высоких: – SO<sub>2</sub>, а также S и CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>. Образование этих продуктов описано в литературе схемой:



Диоксид серы тушител \*Ln<sup>3+</sup>, поэтому тушение \*Tb<sup>3+</sup> этим продуктом сонолиза наиболее вероятная причина снижения интенсивности МПСЛ тербия с ростом [ДМСО]. Процесс тушения \*Tb<sup>3+</sup> вероятно происходит в кавитационных пузырьках. Благодаря хорошей растворимости в воде, SO<sub>2</sub> может тушить также и в жидкой фазе. Для проверки этих предположений исследовано влияние SO<sub>2</sub> на ФЛ и МПСЛ Tb<sup>3+</sup> в воде. С ростом [SO<sub>2</sub>] от 0 до 0.12 М время жизни \*Tb<sup>3+</sup> при ФЛ сокращается с 400 до 60 мкс. Действие на МПСЛ сильнее – полное тушение при [SO<sub>2</sub>]=0.012 М (Рисунок 5). Полученные константы скорости тушения для ФЛ и МПСЛ равны 4.6·10<sup>5</sup> М<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> и 7·10<sup>6</sup> М<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Этот результат – рост скорости реакции тушения при МПСЛ более чем на порядок по сравнению с ФЛ, свидетельствует о высокой эффективности тушения \*Tb<sup>3+</sup> в кавитационных пузырьках. Длительная обработка (1 час) растворов TbCl<sub>3</sub> в ДМСО ультразвуком не приводит к снижению интенсивности ФЛ тербия, так как концентрация продукта сонолиза SO<sub>2</sub> в растворе недостаточна для тушения. Однако концентрация SO<sub>2</sub> в пузырьках должна быть больше, чем средняя концентрация в растворе. Следовательно, тушение диоксидом серы ионов \*Tb<sup>3+</sup> происходит преимущественно в газовой фазе пузырьков.

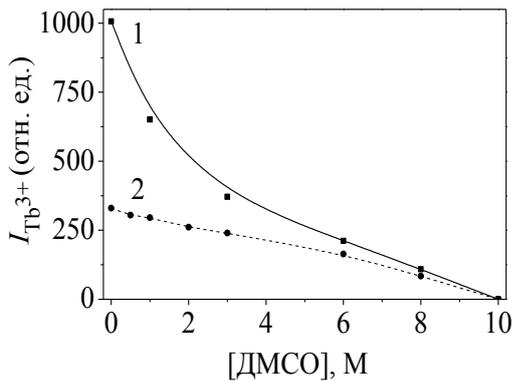


Рисунок 4 – Зависимости интенсивности МПСЛ Tb<sup>3+</sup> в растворах 0.4 М TbCl<sub>3</sub>, насыщенных Ar (1) и воздухом (2), от [ДМСО] в смеси с водой

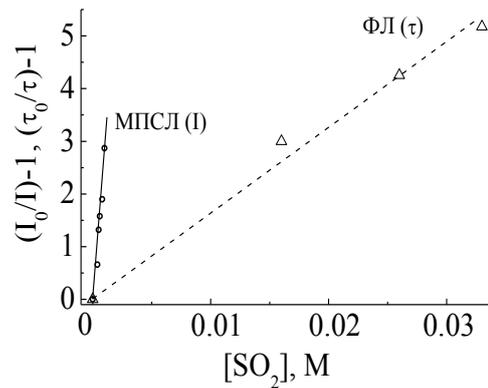


Рисунок 5 – Тушение интенсивности МПСЛ и длительности ФЛ Tb<sup>3+</sup> в растворе TbCl<sub>3</sub> в координатах уравнения Штерна-Фольмера

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

Температура – важный фактор влияния на интенсивность люминесценции. Ее рост тушит свечение. Особые условия образования и дезактивации эмиттеров в гетерогенной пузырьковой среде сказались и на температурном тушении СЛ тербия. С целью их выявления изучено влияние температуры на МПСЛ иона Tb<sup>3+</sup> в водном растворе TbCl<sub>3</sub>.

Проведено сравнительное изучение МПСЛ, поглощения и ФЛ иона Tb<sup>3+</sup> (Рисунки 6, 7). График оптической плотности (линия 2, Рисунок 6) показывает изменение с температурой интенсивности возбуждающих ион Tb<sup>3+</sup> электронных переходов, что влияет на эффективность поглощения возбуждающего излучения и, соответственно, на интенсивность ФЛ. При повышении температуры от 5 до 55 °С, поток поглощаемого тербием света уменьшается примерно на 14 %. Интенсивность ФЛ уменьшается при этом больше – до 73 % (Рисунок 7, зависимость ФЛ<sup>1</sup>). Следовательно, существует температурное тушение ионов \*Tb<sup>3+</sup> в водном растворе, ведущее к уменьшению квантового выхода ФЛ с ростом температуры.

Используя модифицированный для интенсивностей люминесценции уравнение Аррениуса  $I = I_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$ , оценили эффективную энергию активации для зависимости ФЛ<sup>2</sup>, для МПСЛ тербия, для МПСЛ воды (-2.9 кДж/моль, -8.8 кДж/моль, -14.7 кДж/моль соответственно) (Рисунок 7). Эти величины E<sub>a</sub> подтверждают заключение о том, что МПСЛ тербия не может быть СФЛ. Действительно, согласно механизму СФЛ, для интенсивности МПСЛ тербия следовало ожидать значения энергии активации по модулю больше, чем E<sub>a</sub> для МПСЛ воды, на величину E<sub>a</sub> для зависимости ФЛ<sup>1</sup>. Промежуточное значение E<sub>a</sub> для СЛ тербия также подтвердило наличие пузырькового возбуждения и двухстадийной дезактивации ионов \*Tb<sup>3+</sup>. На стадии дезактивации в пузырьках температура жидкости действует гораздо сильнее, чем на люминесценцию тербия в растворе, а наблюдаемый суммарный (газовая плюс жидкостная стадии) эффект тушения тербия имеет промежуточное E<sub>a</sub>.

Тушение МПСЛ тербия с ростом температуры раствора является комплексным эффектом, обусловленным сложением двух основных факторов: уменьшения выхода образования и люминесценции ионов \*Tb<sup>3+</sup> в пузырьках, а также температурного тушения части ионов \*Tb<sup>3+</sup>, попадающих из пузырьков в объем раствора.

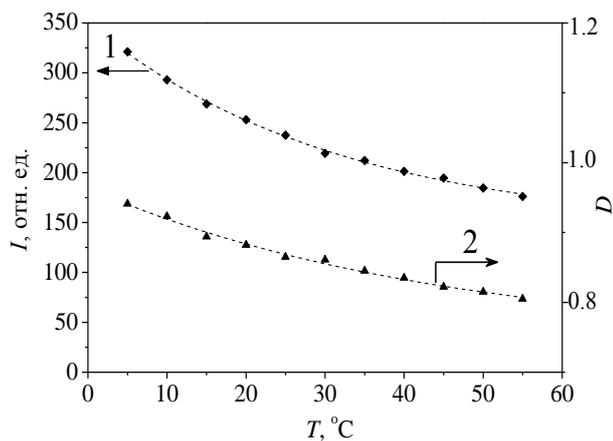


Рисунок 6 – Зависимости интенсивности МПСЛ  $0.5 \text{ M Tb}^{3+}$  – 1 от температуры. Зависимость оптической плотности (D) раствора  $\text{TbCl}_3$   $0.2 \text{ M}$  от температуры при  $\lambda = 264 \text{ nm}$  в кювете  $l = 5 \text{ cm}$  – 2

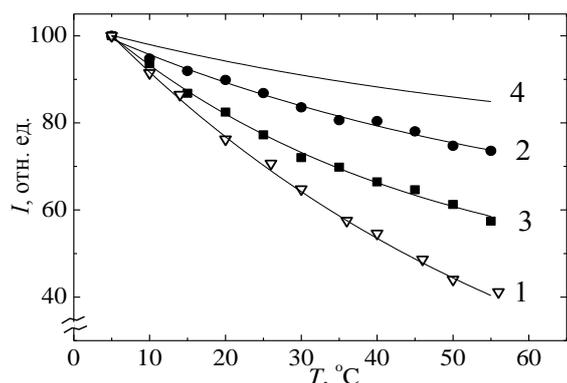


Рисунок 7 – Нормированные температурные зависимости интегральной интенсивности МПСЛ воды – 1, ФЛ<sup>1</sup> – 2 и МПСЛ– 3  $\text{Tb}^{3+}$  в растворах  $\text{TbCl}_3$   $0.1$  и  $0.5 \text{ M}$  соответственно. ФЛ<sup>1</sup> – экспериментальная зависимость, полученная для  $\lambda_{\text{ex}} = 264 \text{ nm}$ . 4 – ФЛ<sup>2</sup>, зависимость, полученная из ФЛ<sup>1</sup> введением поправок на изменение поглощения возбуждающего света по данным рисунка 6

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

### 2.1 Роль механизма переизлучения (сонофотолюминесценции) в свечении иона $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ при много- и однопузырьковом режимах сонолиза

Так как  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  – люминофор и может переизлучать СЛ пузырьков, то, изучая его соновозбуждаемую люминесценцию, прежде всего оценили вклад в нее СФЛ.

**Многопузырьковая сонолюминесценция.** Исследованы спектры МПСЛ чистой воды, растворов  $\text{Ru}(\text{II})$  и родамина В, спектры их поглощения и ФЛ (Рисунок 8). Для родамина СФЛ – главный механизм соносвечения. Полоса родамина меньше, чем поглощенный спектр СЛ воды. Отношение интегральной интенсивности (площади) полосы свечения родамина к площади поглощенной части континуума воды составляет 0.24, что несколько меньше чем квантовый выход люминесценции родамина (0.5) и согласуется с механизмом СФЛ. В случае рутения, значение квантового выхода 0.05, такое же отношение составляет 0.93, что намного превышает значение, характерное для СФЛ. Таким образом, вклад СФЛ в свечение иона  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  при МПСЛ пренебрежим.

**Однопузырьковая сонолюминесценция (ОПСЛ).** Изучены спектры ОПСЛ при разных режимах насыщения газами и акустических давлениях для  $2 \cdot 10^{-6} \text{ M Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ . (Рисунок 9). При 1.16 бар, что ниже оптимального для стабилизации пузырька значения, в вакуумированных, затем насыщенных  $\text{Ag}$  и вновь вакуумированных растворах, пузырек совершает движения около центра колбы. При этом в чистой воде ОПСЛ отсутствует. Однако в растворе комплекса рутения есть свечение в области его полосы. Ввиду низкой интенсивности этого свечения, фотография траектории пузырька для 1.16 бар получена в свете, отраженном от внешнего источника. При повышении давления пузырек стабилен

при 1.21 бар (Рисунок 9б). Здесь имеет место классическая ОПСЛ неподвижного пузырька. В чистой воде спектр ОПСЛ это бесструктурный континуум, интенсивность которого монотонно снижается от УФ до ИК области. Резкая граница спектра при 300 нм обусловлена поглощением части континуума стеклянной стенкой колбы. В растворе рутения граница спектра сдвинута в длинноволновую область больше, что обусловлено поглощением континуума комплексом рутения. Этим же поглощением объясняется небольшой провал в спектре континуума при 450 нм (локальный максимум поглощения Ru(II)). Наконец, на фоне непоглощенной части континуума заметна полоса люминесценции Ru(II). После проведения вторичной процедуры насыщения Ar и с увеличением давления до 1.24 бар пузырек снова движется. Это ОПСЛ в режиме движения пузырька (ОПСЛ-РД) с более интенсивной полосой рутения, наложенной на континуум воды. Интенсивность континуума практически не меняется, а интенсивность полосы рутения растет. То же повторяется при увеличении давления до 1.32 бар. В результате, рост относительного вклада полосы Ru(II) в общую интенсивность СЛ привел к радикальному изменению цвета траектории пузырька: от синего (Рисунок 9б, 9в) к красному (Рисунок 9г).

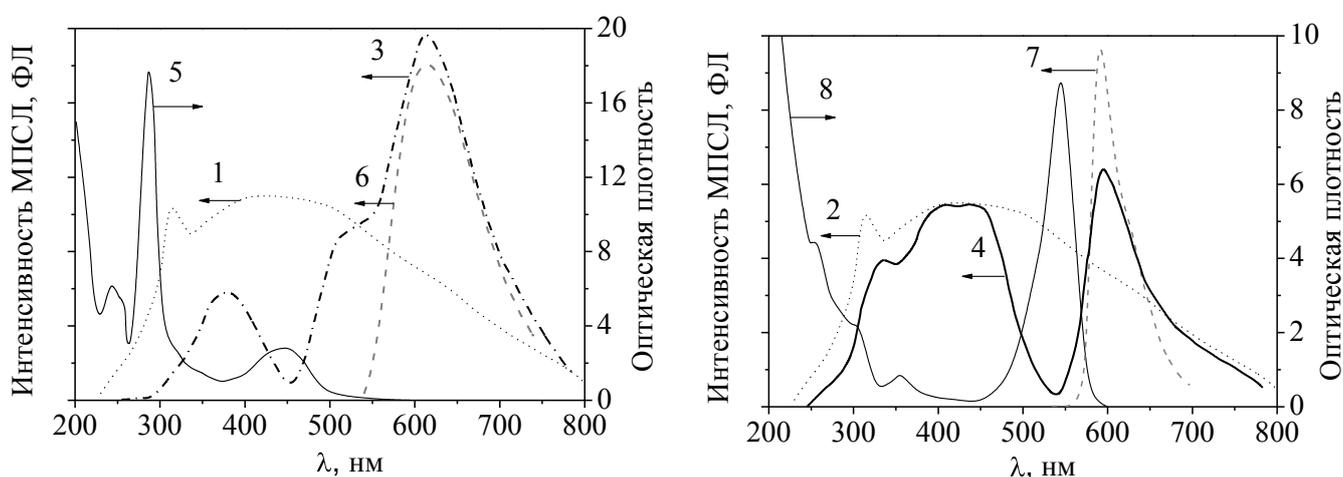


Рисунок 8 – Спектры СЛ: 1, 2, – воды; водных растворов:  $2 \cdot 10^{-4}$  М Ru(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> – 3;  $10^{-4}$  М родамина В – 4. Спектры поглощения – 5 и ФЛ – 6 для  $2 \cdot 10^{-4}$  М Ru(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Спектры ФЛ – 7 и поглощения – 8 для  $10^{-4}$  М родамина В. Все растворы насыщены Ar

Полученные данные исключают наличие решающего вклада механизма СФЛ в ОПСЛ Ru(II), так как по этому механизму интенсивности континуума и полосы переизлучателя должны меняться одинаково. Механизм СФЛ неприемлем для 1.16 бар, где ОПСЛ растворителя отсутствует, а люминесценция Ru(II) есть.

Для выяснения вклада механизма СФЛ при неподвижном пузырьке использовали метод тушения свечения ионов Ru(II) акцептором радикалов, влияющим на процесс образования \*Ru(II) при сонолизе, если основным механизмом свечения рутения является СХЛ. Изучено действие на СЛ иона I<sup>-</sup> – акцептора ОН. Оказалось, что целиком тушится в присутствии KI люминесценция рутения в случае отсутствия фоновой ОПСЛ воды (следовательно, невозможности СФЛ рутения) при акустическом давлении 1.16 бар (Рисунок 10). Однако, при наличии ОПСЛ воды (1.21; 1.24; 1.32 бар) свечение в полосе рутения полностью не тушится. Несмотря на разную начальную интенсивность при отсутствии KI, с ростом его концентрации свечение стремится к одинаковому нетушимому пределу.

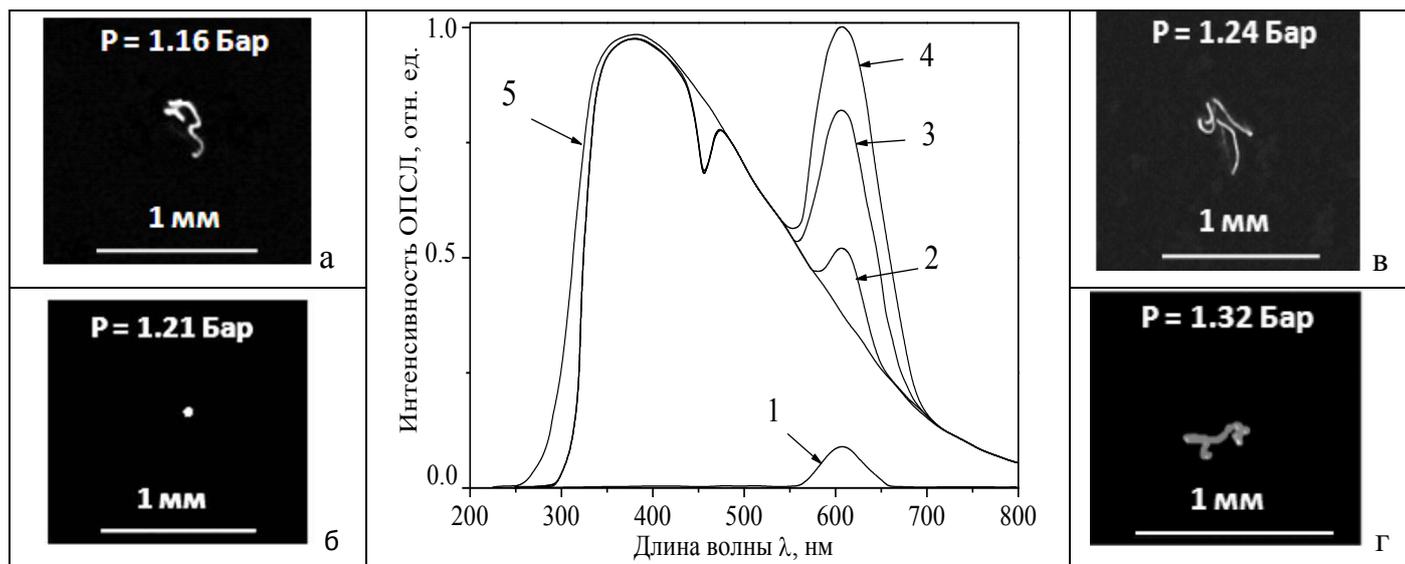


Рисунок 9 – Спектры и фотографии ОПСЛ растворов  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  при  $p_a$ : 1 – 1.16; 2 – 1.21; 3 – 1.24; 4 – 1.32 бар. Спектр ОПСЛ воды – 5,  $p_a = 1.21$  бар. Фото:  $S = 0.1$  с, отраженный свет – (а), собственная люминесценция пузырька – (б, в, г)

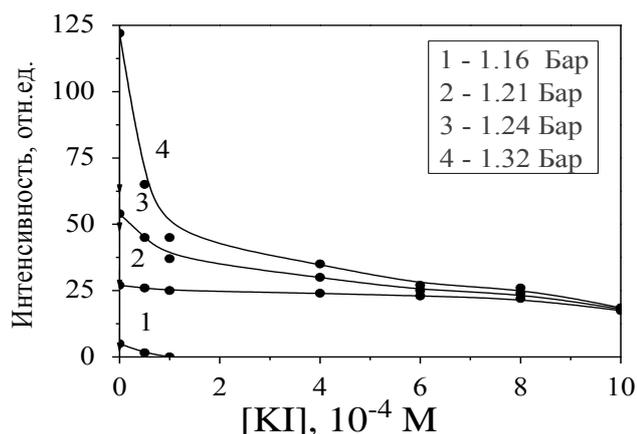


Рисунок 10 – Тушение ОПСЛ  $\text{Ru}(\text{II})$  ( $10^{-5} \text{ M}$ ) добавками  $\text{KI}$  при различных акустических давлениях. Растворы вакуумированы, насыщены  $\text{Ar}$  и повторно вакуумированы

Поскольку уровень фоновой ОПСЛ воды не зависит от акустического давления, данный предел можно принять за уровень, обеспечиваемый переизлучением рутения континуума ОПСЛ. Как видно из рисунка, для неподвижного пузырька (1.16 бар) вклад СФЛ равен 2/3 от общего уровня свечения  $\text{Ru}(\text{II})$ . Для 1.32 бар данный вклад около 15%. Очевидно, вклад СФЛ зависит от концентрации рутения.

## 2.2 Реакции генерации многопузырьковой сонохемилюминесценции $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ в нейтральных растворах

Проанализировав литературные данные по хеми-, радио-, и электрохемилюминесценции  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  выделили возможные реакции, ведущие к его СХЛ в воде (схема 1). Реакция (12) отражает основной факт сонолиза воды – образование и выход в раствор радикалов. Далее идут реакции с их участием. Исходя из редокс-потенциалов соединений, возможно восстановление  $\text{Ru}(\text{II})$  гидратированным электроном (13) и атомом  $\text{H}$  (14), или окисление радикалом  $\text{OH}$  (15). Хотя  $e_{\text{aq}}^-$  лишь гипотетический продукт сонолиза, реакция (16) была первоначально включена в схему 1, как эффективный

возбуждающий процесс, т.к. она имеет высокий выход \*Ru(II) (0.4 на каждый акт), а для реакции (17) выход возбуждения на два и более порядка меньше. Лучше всего с выходом 1, образование \*Ru(II) идет в реакции (18).

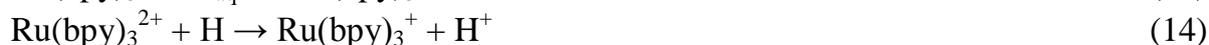
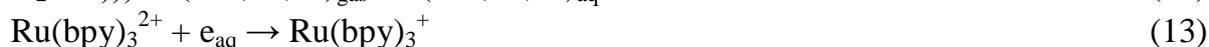
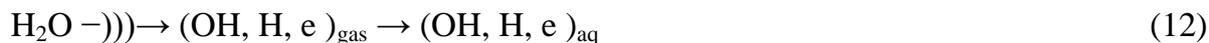


Схема 1 – Возможные реакции, ведущие к сонохемилюминесценции  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$

Спектры рутения регистрируются при МПСЛ от  $10^{-5}$  М, при ОПСЛ от  $10^{-6}$  М, интенсивность достигает насыщения около  $10^{-3}$  М. Концентрационные зависимости похожи, но при ОПСЛ переход в режим насыщения более резкий, вероятно из-за наличия наряду с СХЛ, вклада СФЛ в свечение при ОПСЛ. Эти зависимости отражают увеличение концентраций ключевых интермедиатов сонолиза Ru(I) и Ru(III), возникающих из Ru(II) по схеме 1 и ответственных за образование \*Ru(II).

Эти данные получены при насыщении растворов Ar. При насыщении  $\text{O}_2$  полоса Ru(II) не регистрируется, так как кислород является акцептором  $\text{e}_{\text{aq}}$  и атомов H (Таблица 1) и сильно тушит СХЛ. Тушащее действие на МПСЛ Ru(II) (без влияния на его ФЛ) было зарегистрировано и для других акцепторов OH:  $\Gamma$ ,  $\text{Cl}^-$ , этанола (Таблицы 1, 2).

Таблица 1 – Константы скорости реакций ( $\text{M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ ) акцепторов с радикалами<sup>4</sup>

Акцептор	Радикал		
	$\text{e}_{\text{aq}}^-$	H	OH
$\text{O}_2$	$1.9 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^{10}$	–
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\leq 4.0 \cdot 10^2$	$2.8 \cdot 10^7$	$1.6 \cdot 10^9$
$\text{Cd}^{2+}$	$5.8 \cdot 10^{10}$	$< 3 \cdot 10^5$	$< 5 \cdot 10^5$
$\Gamma$	$2.4 \cdot 10^5$	–	$1.02 \cdot 10^{10}$
$\text{Cl}^-$	$< 10^4$	$< 10^5$	$4.3 \cdot 10^9$
$\text{NO}_3^-$	$9.6 \cdot 10^9$	$6.0 \cdot 10^6$	$5.0 \cdot 10^5$
$\text{H}^+$	$2.3 \cdot 10^{10}$	–	–

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

Акцептор	Концентрация, М	$I_{\text{МПСЛ}}$
–	–	1.0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	0.45
KI	$10^{-3}$	0
$\text{CdCl}_2$	0.1	0.43
KCl	0.1	0.55
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0.15	0.98
$\text{NaNO}_3$	0.3	0.97

Эффективность влияния газообразного акцептора – кислорода ( $[\text{O}_2] \sim 10^{-4}$  М в растворе), связана как с его действием в растворе, так и с проникновением в пузырьки и снижением выхода радикалов в раствор. Негазообразные акцепторы «работают» только в растворе и при большей концентрации. Действие  $\text{CdCl}_2$  оказалось в большей степени связанным с ионом  $\text{Cl}^-$ , т. е. с захватом OH, а не с реакцией между  $\text{e}_{\text{aq}}$  и ионом  $\text{Cd}^{2+}$ , т. к. другие, селективные акцепторы  $\text{e}_{\text{aq}}$ , ионы  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{H}^+$ , не влияли на МПСХЛ вплоть до

<sup>4</sup> Пикаев А. К. Современная радиационная химия. Радиолит жидкостей и газов / А.К. Пикаев. М.: Наука, –1986– 440 с.

высоких концентраций (Таблица 2). На возможную ХЛ в реакциях (16, 17) указала регистрация при сонолизе раствора Ru(III) более интенсивной полосы рутения(II) чем при сонолизе раствора Ru(II). Поскольку выраженного действия селективных акцепторов  $e_{aq}$  на интенсивность МПСХЛ нет, то вклад в нее реакций (13) и (16) малозначителен. Причиной является отсутствие  $e_{aq}$  при МПСЛ. Известно, что при МПСЛ в пузырьках превалирует гомолитическая диссоциация  $H_2O \rightarrow OH + H$ . Поэтому восстановителем является только атом H, реакция (14). Реакция (17) была также исключена из схемы 1 из-за малого выхода возбуждения в ней. Окончательно, МПСХЛ \*Ru(II) в нейтральных водных растворах обусловлена реакциями: (14), (15), (18).

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

Высокий выход СХЛ важен для практических применений. Ожидалось, что в щелочных растворах известная конвертация H в  $e_{aq}$  (20) повысит выход МПСХЛ:



К этому эффекту могла привести удаленная из схемы 1 для нейтральной среды реакция (16). Кроме H, в щелочных растворах идет и конвертация OH в гидратированный анион  $O^-$  (21):

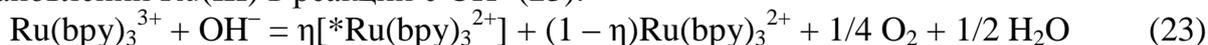


Данный ион-радикал – окислитель и реагирует с катионами:



Реакция (22) заменяет реакцию (15), не меняя существенно ее роли в механизме СХЛ.

Было зарегистрировано увеличение интенсивности МПСХЛ рутения в щелочных растворах NaOH (Рисунок 11) в 4 и более раз с выходом на насыщение кривой в области более 0.3-0.4 М. Мы связали это с повышением выхода \*Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> из-за конвертации H в  $e_{aq}$ , но возможно было и другое объяснение. Известно, что ХЛ рутения(II) возникает при восстановлении Ru(III) в реакции с  $OH^-$  (23):



где  $\eta$  – выход возбуждения.

Возможный вклад в СХЛ реакции (23) оценили, сопоставив интенсивности МПСХЛ Ru(II) и ХЛ реакции (23) в щелочных растворах NaOH и KOH ([KOH] = 0.3 М) при разных концентрациях  $Ru(bpy)_3^{3+}$ . Измерив светосумму ХЛ сравнением с эталонным источником света, определили  $\eta_{23}$ , и скорость процесса генерации ионов \*Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> ( $\eta_{SCL} \cdot V_{SCL}$ ), обеспечивающего регистрируемую интенсивность стационарной СХЛ в экспериментальных условиях сонолиза:

$$I_{SCL} = \phi \cdot \eta_{SCL} \cdot V_{SCL},$$

где  $\phi$  – квантовый выход ФЛ Ru(II),  $V_{SCL}$  – скорость реакции, непосредственно генерирующей ионы \*Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>,  $\eta_{SCL}$  – выход возбуждения для данной реакции.

Найдено  $\eta_{23} = 5.3 \cdot 10^{-8}$ , а  $\eta_{SCL} \cdot V_{SCL} = 4.1 \cdot 10^{-13} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Если наблюдаемая интенсивность СХЛ возникает только по реакции (23) необходимо, чтобы  $\eta_{23} \cdot V_{23} = \eta_{SCL} \cdot V_{SCL}$ , и квазистационарная концентрация  $[Ru(III)]_q$ , существующая в условиях стационарного сонолиза, должна быть равной  $1.3 \cdot 10^{-7} \text{ М}$ . Реально достижимая концентрация Ru(III) в наших экспериментах оказалась меньше на несколько порядков. Таким образом, реакция (23) не вносит реального вклада в интенсивность регистрируемой МПСХЛ.

Для оценки возможных концентраций ответственных за СХЛ интермедиатов сонолиза Ru(I) и Ru(III), оценили скорость генерации основных продуктов сонолиза молекул воды (H, OH,  $e_{aq}$  и  $O^- \cdot H_2O$ ) в щелочных растворах, выполнив эксперименты по

расходу иона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  в зависимости от концентрации  $\text{OH}^-$ . Концентрация  $\text{Ru}(\text{II})$  при сонолизе не меняется, но ион  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , реагируя с  $e_{\text{aq}}$ , расходуется с накоплением  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . По данным поглощения света ионом  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  при  $\lambda = 420$  нм построили кривую его расхода (Рисунок 12).

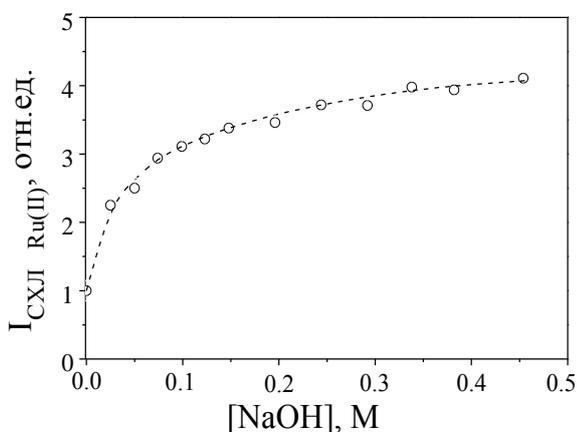


Рисунок 11 – Влияние  $\text{NaOH}$  на интенсивность СХЛ  $\text{Ru}(\text{II})$ \* 613 нм в насыщенных  $\text{Ar}$  растворах  $10^{-4}$  М  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$

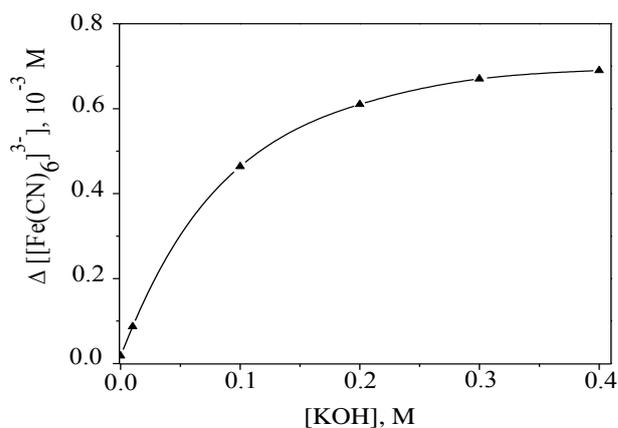


Рисунок 12 – Зависимость убыли  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  от концентрации  $\text{KOH}$  при сонолизе ( $\text{Ar}$ , 60 мин, 20 кГц, 20 Вт).  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}_0 = 2 \cdot 10^{-3}$  М

В нейтральных растворах расход  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  при наличии только  $\text{H}$  отсутствует (Рисунок 12). С увеличением концентрации  $\text{KOH}$  расход увеличивается, достигая насыщения в области 0.3-0.4 М. В наших экспериментах при начальной концентрации  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}_0 = 2 \cdot 10^{-3}$  М при концентрации конвертирующего  $\text{H}$  в  $e_{\text{aq}}$  иона  $\text{OH}^-$  0.3 М, расход за 1 час составил  $0.69 \cdot 10^{-3}$  М. Это соответствует средней скорости реакции восстановления  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  за этот период равной  $1.92 \cdot 10^{-7}$  М $\cdot$ с $^{-1}$ . В то же время, данная предельная скорость расхода  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  равна и скорости поступления радикалов в раствор в процессе  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$  (Реакция (12) в сонохимической системе при использованной в наших экспериментах производительности сонолиза. Полученные данные свидетельствуют о генерации  $e_{\text{aq}}$  в сонохимической системе с  $\text{OH}^-$ .

Дальнейшие расчеты основаны на схеме реакций, важных для СХЛ и приведенных в литературе значений констант скорости для них (Таблица 3). Кроме уже упомянутых реакций (12-23) в эту схему включены также реакции (24-30), необходимые для адекватного описания МПСХЛ.

Реакции восстановления (13, 14) и окисления (15) комплекса  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  описаны в литературе, а также представлены нами в виде, который предусматривает непосредственный перенос электрона от восстановителя на комплекс металла, или от него на окислитель. Анализ литературы показал, что эти процессы, характерные для многих окислителей и восстановителей комплекса  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , в случаях  $\text{H}$  и  $\text{OH}$  сильно затруднены. Предпочтительным является образование аддуктов  $\text{Ru}(\text{II})\text{-H}$  и  $\text{Ru}(\text{II})\text{-OH}$  (реакции 25, 26), в которых радикальные продукты непосредственно атакуют и связываются с одним из бипиридилных фрагментов, т.е. образуют аддукты  $\text{Ru}(\text{II})(\text{bpy})_2(\text{bpy}\text{-H})$  и  $\text{Ru}(\text{II})(\text{bpy})_2(\text{bpy}\text{-OH})$ . Для этих реакций установлено наличие высоких констант скоростей взаимодействия  $\text{H}$  и  $\text{OH}$  с  $\text{Ru}(\text{II})$ , близких к величине  $10^{10}$  М $^{-1}$ ·с $^{-1}$  (Таблица 3). Реакция (23) между  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  и  $\text{OH}^-$  также ведет к первичному формированию интермедиатного аддукта, аналогичного аддукту  $\text{Ru}(\text{II})\text{-OH}$ , образуемого по реакции (26). Кроме того, для этой реакции с участием промежуточного аддукта характерен, как нами установлено, очень малый выход возбуждения конечного продукта

Ru(II). Полагаем, что и гипотетические реакции H и OH аддуктов Ru(II), являющиеся аналогами эффективных (для образования \*Ru(II)) реакций с переносом электрона на центральный ион металла (16, 17) и (18), но требующие в отличие от них, существенной реорганизации структуры реагентов, вряд ли способны генерировать \*Ru(II) с высоким выходом. В противном случае, например, высокие скорости генерации интермедиатов, в том числе Ru(I)-H по реакции (25) и Ru(II)-OH по реакции (26), определяют и высокую скорость реакции  $\text{Ru(I)-H} + \text{Ru(II)-OH} \rightarrow \text{Ru(II)} + \text{*Ru(II)} + \text{H}_2\text{O}$ , гипотетического аналога хемиллюминесцентной реакции (18), 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 \*Ru(II).

Таблица 3 – Реакции и константы скорости реакций в насыщенном аргоном водном растворе 0.3 М OH<sup>-</sup> и 10<sup>-4</sup> М Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>

№ реакции	Реакция	k, М <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup> или с <sup>-1</sup>
24	$\text{Ru(I)} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{products}$	$0.2 \cdot 10^9$
25	$\text{Ru(II)} + \text{H} \rightarrow \text{Ru(II)-H}$	$9.5 \cdot 10^9$
26	$\text{Ru(II)} + \text{OH} \rightarrow \text{Ru(II)-OH}$	$8.0 \cdot 10^9$
27	$\text{Ru(II)} + \text{O}^- \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ru(II)-OH} + \text{OH}^-$	$\geq 10^{10}$
28	$2 \text{Ru(II)-OH} \rightarrow \text{products}$	$(1-2) 10^7$
29	$\text{Ru(I)} + \text{OH} \rightarrow \text{Ru(II)} + \text{OH}^-$	$\leq 4.5 \cdot 10^9$
30	$\text{Ru(I)} + \text{O}^- \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ru(II)} + 2\text{OH}^-$	$\leq 4.5 \cdot 10^9$

В силу этого, МПСХЛ обусловлена реакциями (18) и (16), а появление ключевых ее интермедиатов Ru(I) и Ru(III) определяется реакциями (14), (15) и (13). При этом реакция (13) имеет место с известной высокой константой скорости  $k = 5.8 \cdot 10^{10} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . В то же время, реакции (14), (15) являются минорными на фоне определяющих скорость взаимодействия радикалов с Ru(II) реакций (25, 26) с высокими константами. Константы скорости для реакций (14, 15) составляют малую долю от констант скорости реакций (25, 26) и точные их значения пока неизвестны.

На основе анализа кинетической схемы реакций были вычислены квазистационарные концентрации интермедиатов, принимающих участие в процессе СХЛ для щелочных и нейтральных растворов 10<sup>-4</sup> М Ru(II) (таблица 4). Полученные данные позволили объяснить картину МПСХЛ и выявить активирующую роль e<sub>aq</sub> в щелочных растворах.

Таблица 4 – Квазистационарные концентрации интермедиатов сонолиза, М

Раствор	Интермедиаты					
	H	OH	e <sub>aq</sub>	O <sup>-</sup> ·H <sub>2</sub> O	Ru(I)	Ru(III)
10 <sup>-4</sup> 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 <sup>-4</sup> М Ru(II)	$2.0 \cdot 10^{-13}$	$2.4 \cdot 10^{-13}$	–	–	$\geq 4.8 \cdot 10^{-14}$	$\leq 5.0 \cdot 10^{-10}$

Доминирующая (по свечению) реакция СХЛ в нейтральных и щелочных растворах это реакция (18). Реакции (16,17,23), не играют большой роли, реакция (14) непродуктивна для образования Ru(I). Активирующая СХЛ роль e<sub>aq</sub> состоит в эффективной реакции (13) с соответствующим увеличением [Ru(I)] при подщелачивании, в миллионы раз. Эффект

увеличения интенсивности СХЛ однако меньше. С увеличением концентрации Ru(I) растет и скорость расхода Ru(III) в результате увеличения скорости реакции (18). Поскольку скорость поступления Ru(III) в раствор при подщелачивании (замене реакции (15) на реакцию (22)) меняется незначительно, но, по-видимому, слегка увеличивается, то устанавливается новое динамическое равновесие с меньшей относительно нейтрального раствора концентрацией [Ru(III)], также в миллионы (но чуть меньше, чем для роста [Ru(I)]) раз. В итоге интенсивность СХЛ по реакции (18) увеличивается в 5 раз. Активирующая МПСХЛ роль  $e_{aq}$  подтвердилась при действии на нее селективных акцепторов  $e_{aq}$ : иона  $NO_3^-$  и ацетона. Они не влияют на интенсивность ХЛ по реакции (23). Из-за отсутствия  $e_{aq}$  в нейтральных растворах эти акцепторы не влияют и на интенсивность СХЛ, обусловленную только реакциями (14), (15), (18) в этих растворах. В тоже время, они почти полностью подавляет наблюдаемый в щелочном растворе прирост ее интенсивности (Рисунок 13).

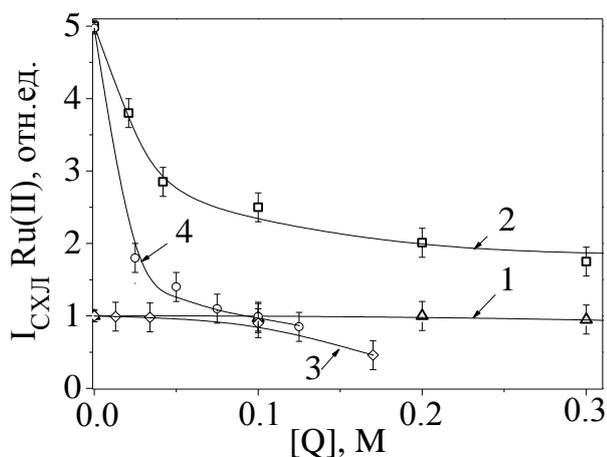


Рисунок 13 – Влияние тушителей Q:  $KNO_3$  (1,2) и ацетона (3,4) на интенсивность СХЛ Ru(II) при сонолизе насыщенных Ar растворов  $Ru(bpy)_3Cl_2$  ( $10^{-4}$  М). 1, 3 – нейтральный раствор, 2, 4 – 0.3 М КОН

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

Кроме отмеченного в разделе 2.1 заметного вклада СФЛ в интенсивность ОПСЛ ионов  $Ru(bpy)_3^{2+}$ , есть и другие закономерности ОПСХЛ, отличающие ее от МПСХЛ Ru(II). Это особая зависимость интенсивности свечения комплекса рутения от акустического давления, и несколько иная, по сравнению с МПСХЛ, чувствительность интенсивности свечения к акцепторам радикалов.

Рассмотрим эти особенности подробнее. Акустическое давление  $p_a$  характеризует мощность поступающего в жидкость и поглощаемого в ней излучения. Увеличение интенсивности свечения с ростом поступающей в жидкость энергии естественна. Оказалось, что интенсивность МПСХЛ рутения растет пропорционально поглощаемой акустической мощности.

При ОПСЛ поглощаемая мощность концентрируется на одном пузырьке, но не существует простой пропорциональности между  $p_a$  и интенсивностью свечения. В особенности это касается распределения свечения между различными его компонентами, т. е. собственно ОПСЛ воды и ОПСХЛ комплекса рутения. Для воды интенсивная ОПСЛ возникает при значении  $p_a$  около 1.2 бар. Ниже этого порога пузырек совершает движения вокруг центра резонатора и не светится. Нами показано отсутствие континуума ОПСЛ воды для движущегося пузырька при  $p_a = 1.16$  бар (спектр 1 на рисунках 9 и 14). Слабая полоса Ru(II) возникает при наличии в воде  $Ru(bpy)_3^{2+}$ . С повышением  $p_a$  в наших экспериментах было зарегистрировано увеличение интенсивности континуума не более чем на 10-12 %. 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 2.1 с помощью КИ, акцептора ОН радикалов, выявлен нетушимый предел, который был принят за уровень СФЛ. На рисунке 15 приведена зависимость интенсивности ОПСХЛ рутения за вычетом данной СФЛ. 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. Исходя из полученных данных можно заключить, что увеличению интенсивности ОПСХЛ способствует повышение выхода радикальных продуктов, поступающих из пузырька в раствор. СХЛ имеет место как в режиме движущегося пузырька (до или после его стабилизации), так и непосредственно для неподвижного пузырька.

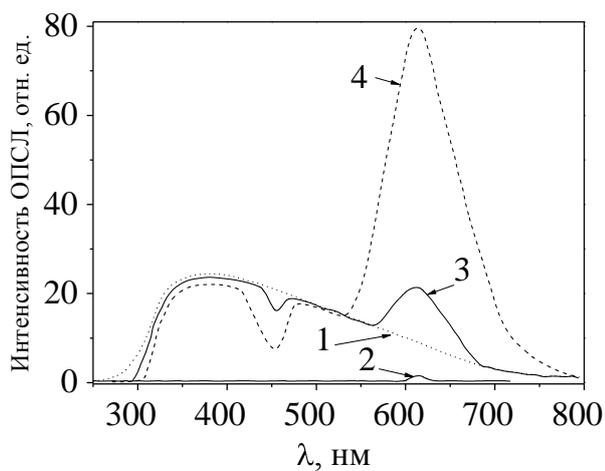


Рисунок 14 – СХЛ рутения при ОПСЛ: 1 –  $10^{-5}$  М Ru,  $p_a = 1.16$  бар; 2 – вода, 3 –  $10^{-5}$  М Ru,  $p_a = 1.24$  бар; 4 –  $10^{-4}$  М Ru,  $p_a = 1.32$  бар

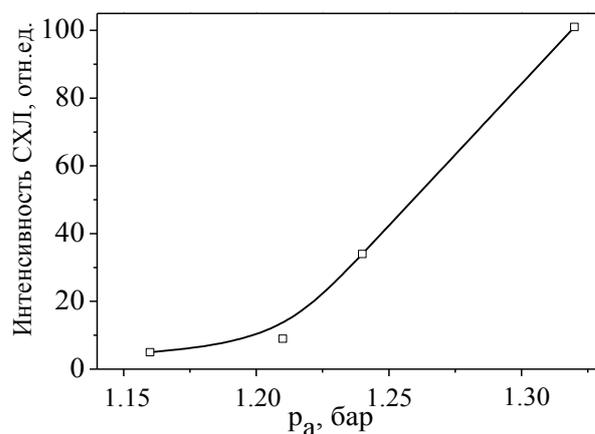


Рисунок 15 – Зависимость интенсивности СХЛ рутения ( $10^{-4}$  М) от акустического давления

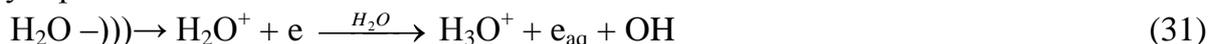
Рассмотрим различия во влиянии акцепторов радикалов на МПСХЛ и ОПСХЛ. Селективный акцептор электрона  $\text{NO}_3^-$  в нейтральных растворах не тушит МПСХЛ рутения. Тушения здесь нет, по крайней мере, до концентрации  $0.2$  М  $\text{KNO}_3$  (Рисунок 13). Однако ОПСХЛ при такой концентрации  $\text{KNO}_3$  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. Такие же эффекты (отсутствие тушения при МПСХЛ и его наличие при ОПСХЛ) оказались присущими и для другого селективного акцептора  $e_{aq}$ , а именно, ацетона. Изложенные факты могут свидетельствовать о наличии для ОПСХЛ некоторой доли реакций с участием  $e_{aq}$  не только в щелочных растворах, где его появление в условиях МПСХЛ обеспечивается только большим избытком  $\text{OH}^-$  по реакции конвертации  $\text{H} \rightarrow e_{aq}$ , но и в нейтральных растворах. Этот вывод поддерживается значительно менее слабым влиянием подщелачивания раствора на интенсивность ОПСХЛ, чем на интенсивность МПСХЛ. Существенно, что практически весь прирост интенсивности в щелочном растворе тушится добавками  $\text{NO}_3^-$  до уровня свечения в нейтральном растворе в присутствии этого акцептора.

Таким образом, ОПСХЛ в нейтральных и щелочных растворах  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$  в целом подчиняется тем же закономерностям, что и МПСХЛ. Она может быть описана предложенными для МПСХЛ схемами реакций Ru(II) с H и OH, возникающими в плазме пузырька и поступающими в раствор преимущественно при его интенсивных движениях,

хотя небольшое поступление 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  $e_{\text{aq}}$  при однопузырьковом сонолизе.

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

Для доказательства реакции гетеролитического разложения (31) при однопузырьковом сонолизе



проведено сравнение ОПСХЛ и МПСХЛ комплекса  $\text{Ru}(\text{III})$  в водных слабокислых растворах.

Показаны зависимости интенсивности ОПСХЛ от времени сонолиза при разных концентрациях  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Рисунок 16). Спектрофотометрический контроль показал расход  $\text{Ru}(\text{III})$ , скорость которого идентична скорости убывания интенсивности СХЛ на начальных этапах кривых 1 и 2. Таким образом, кинетика ОПСХЛ на начальном этапе отражает восстановление  $\text{Ru}(\text{III})$  в реакции (16, 17). Хемилюминесценция при этом обусловлена восстановлением  $e_{\text{aq}}$ , так как восстановление атомом  $\text{H}$  не является хемилюминесцентным. Постоянный уровень СХЛ, к которому стремятся эти кривые после практически полного восстановления  $\text{Ru}(\text{III})$  (прямые 3 и 4) обусловлен наличием в этих растворах незначительных концентраций интермедиатов  $\text{Ru}(\text{I})$  и  $\text{Ru}(\text{II})$ , постоянно образуемых из  $\text{Ru}(\text{II})$  в реакциях с радикальными продуктами сонолиза и расходуемых в реакции (18). Эти реакции обеспечивают динамическое равновесие по концентрациям интермедиатов при постоянной скорости разложения  $\text{H}_2\text{O}$ . Меньший уровень свечения на кривой 2 и прямой 4 по сравнению с уровнями 1 и 3, вызван более сильным тушением СХЛ в более кислых растворах в результате лучшего акцептирования  $e_{\text{aq}}$  по реакции (32):



МПСХЛ  $\text{Ru}(\text{III})$  ионом  $\text{H}^+$  не тушится.

Кинетика интенсивности в полосе  $\text{Ru}(\text{II})$  при МПСХЛ растворов  $\text{Ru}(\text{III})$  показана на рисунке 17. Несмотря на различия в кинетике ОПСХЛ и МПСХЛ, очевидно, в обоих случаях имеет место восстановление  $\text{Ru}(\text{III})$  до двухвалентного состояния. Это подтверждено контролем за концентрацией  $\text{Ru}(\text{II})$  в растворе по максимуму полосы поглощения 464 нм. Оказалось, что в отличие от однопузырькового сонолиза, концентрация кислоты при многопузырьковом сонолизе не влияет ни на кинетику МПСХЛ, ни на кинетику при спектрофотометрическом контроле над восстановлением  $\text{Ru}(\text{III})$ . По полученным данным, различия кинетик ОПСХЛ и МПСХЛ объясняются так.

Убывающая интенсивность ОПСХЛ обусловлена тем, что ХЛ на начальном этапе возникает в реакции  $\text{Ru}(\text{III}) + e_{\text{aq}}$  ( $k = 6 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ ). Она подавляется в присутствии  $\text{H}^+$  реакцией (32) ( $k = 2.3 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ ). Поэтому даже для кривой 1 (Рисунок 16) имеет место реакция с остаточными количествами  $e_{\text{aq}}$ , не говоря о кривой 2. По мере появления в растворе  $\text{Ru}(\text{II})$ , также идет его восстановление в реакции с  $e_{\text{aq}}$  ( $k = 5.8 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ ). Образующийся при этом  $\text{Ru}(\text{I})$  вступает также в реакцию (18), ( $k = 3.4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ ). На глубокой стадии сонолиза эта реакция становится доминирующей в СХЛ при постоянной концентрации  $\text{Ru}(\text{II})$ , в который почти полностью переходит исходный  $\text{Ru}(\text{III})$ , за исключением незначительных концентраций интермедиатов сонолиза  $\text{Ru}(\text{I})$  и  $\text{Ru}(\text{II})$ , обеспечивающих СХЛ в растворе  $\text{Ru}(\text{II})$ . При многопузырьковом сонолизе  $e_{\text{aq}}$  не образуется. В силу этого, наличие в растворе  $\text{H}^+$ , акцептора  $e_{\text{aq}}$ , мало влияет на МПСХЛ. Восстановление  $\text{Ru}(\text{III})$  идет по реакции с атомом  $\text{H}$ , но с меньшей скоростью, чем при

взаимодействии с  $e_{aq}$ . Из-за малого выхода возбуждения в этой реакции, возможная ХЛ остается ниже порога регистрации и в начале сонолиза МПСХЛ отсутствует. В дальнейшем ХЛ возникает в реакции (16) после появления интермедиата Ru(I) вследствие сонолиза Ru(II). Интенсивность данной ХЛ нарастает по мере накопления Ru(II), соответственно и возникающего из нее Ru(I), проходит через максимум и уменьшается в результате исчерпания исходного Ru(III), до уровня, соответствующего уровню стационарной МПСХЛ в растворе Ru(II).

Результаты по однопузырьковому сонолизу растворов  $K_3[Fe(CN)_6]$  подтверждают генерацию  $e_{aq}$ , постулированную при изучении ОПСХЛ (Рисунок 18). Расход  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  отсутствует в кислой среде (прямая 1), есть в нейтральной (прямая 2) и увеличивается в щелочной среде, благодаря дополнительной генерации  $e_{aq}$  вследствие конвертации атома Н. Прямой генерации электронов, по-видимому, способствует высокая степень сжатия газопаровой смеси, достигаемая в одиночном пузырьке. При этом повышается степень ионизации низкотемпературной плазмы и концентрация ее электронной компоненты, попадающей в заметном количестве в объем раствора с последующей гидратацией инжектированных «сухих» электронов. Выход  $e_{aq}$  сопоставим с выходом атомов Н.

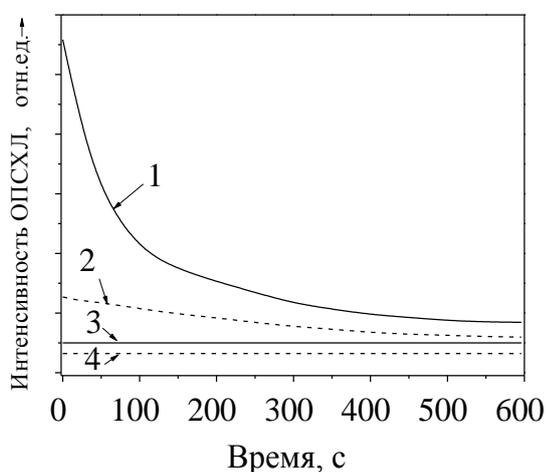


Рисунок 16 – Зависимость ОПСХЛ  $3 \cdot 10^{-5}$  М Ru(III) при  $[H_2SO_4]$ : 1 – 0.005 и 2 – 0.5 М. Интенсивность ОПСХЛ  $3 \cdot 10^{-5}$  М Ru(II) при  $[H_2SO_4]$ : 3 – 0.005 и 4 – 0.5 М. ОПСХЛ измерялась при 613 нм за вычетом континуума ОПСЛ воды

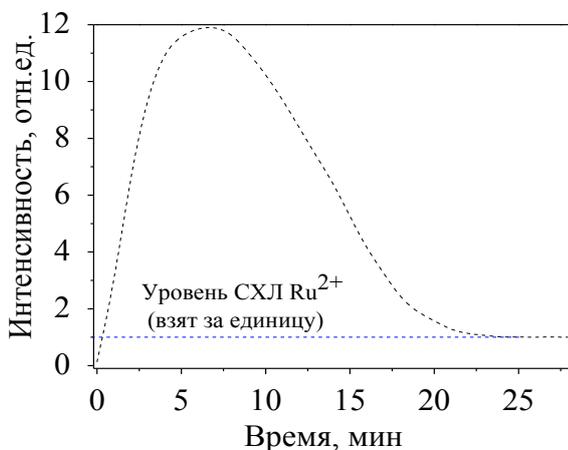


Рисунок 17 – Кинетика МПСХЛ 613 нм  $3 \cdot 10^{-5}$  М Ru<sup>3+</sup>. P=10 Вт

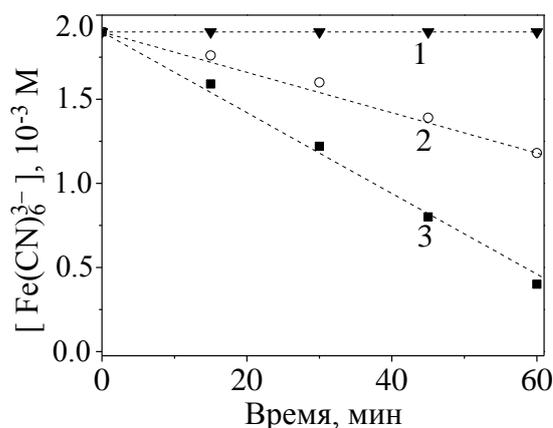


Рисунок 18 – Расход  $K_3[Fe(CN)_6]$  при ОПСЛ в: кислой – 1, нейтральной – 2, щелочной – 3 среде.  $[Fe(CN)_6]^{3-}_0 = 1.9 \cdot 10^{-3}$  М,  $[KOH] = 0.3$  М,  $[H_2SO_4] = 0.5$  М;  $p_a = 1.31$  бар

## 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 тушение  $\text{NO}_2^-$ , 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 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.

#### Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Шарипов, Г.Л. Многопузырьковая сонолюминесценция иона  $Tb^{3+}$  в водных растворах диметилсульфоксида / Г.Л. Шарипов, А.М. Абдрахманов, **Л.Р. Якшембетова** // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2012. – № 3. – С. 527-530.
2. Шарипов, Г.Л. Влияние температуры жидкости на многопузырьковую сонолюминесценцию иона  $Tb^{3+}$  в водном растворе / Г.Л. Шарипов, **Л.Р. Якшембетова**, А.М. Абдрахманов // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86. – № 7. – С. 1294-1295.
3. Шарипов, Г.Л. Однопузырьковая сонохемилюминесценция в водном растворе комплекса двух валентного рутения / Г.Л. Шарипов, **Л.Р. Якшембетова**, А.М. Абдрахманов, Б.М. Гареев, Р. Хоролжав // Известия Уфимского научного центра РАН. – 2017. – № 3. – С. 15-20.
4. Sharipov, G.L. Sonochemiluminescence in an aqueous solution of  $Ru(bpy)_3Cl_2$  / G.L. Sharipov, A.M. Abdrakhmanov, B.M. Gareev, **L.R. Yakshembetova** // Ultrasonics Sonochemistry. – 2018. – V. 42. – P. 526-530.
5. Sharipov, G.L. Mechanism of multibubble sonochemiluminescence of  $Ru(bpy)_3^{2+}$  in neutral aqueous solutions / G.L. Sharipov, A.M. Abdrakhmanov, **L.R. Yakshembetova** // Ultrasonics Sonochemistry. – 2019. – V. 51. – P. 395-398.
6. Sharipov, G. L. Activation of  $Ru(bpy)_3^{2+}$  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.
7. Gareev, B.M. Mechanism of the  $Ru(bpy)_3^{2+}$  single-bubble sonochemiluminescence in neutral and alkaline aqueous solutions / B.M. Gareev, **L.R. Yakshembetova**, A.M. Abdrakhmanov, G.L. Sharipov // Journal of Luminescence. – 2019. – V. 208. – P. 99-103.
8. Шарипов, Г.Л. О механизме тушения сонолюминесценции иона  $Tb^{3+}$  в водных растворах ионами  $NO_3^-$  и  $NO_2^-$  / Г.Л. Шарипов, **Л.Р. Якшембетова**, А.М. Абдрахманов, А.А. Тухбатуллин, Б.М. Гареев // Известия Уфимского научного центра РАН. – 2018. – № 4. – С. 48-54.
9. Шарипов, Г.Л. Моделирование дезактивации соновозбужденных ионов  $Tb^{3+}$  в пузырьковой жидкости при наличии тушителя – ионов  $NO_2^-$  / Г.Л. Шарипов, А.М. Абдрахманов, **Л.Р. Загретдинова**<sup>5</sup>, М.Р. Муфтахутдинов // VI Всероссийской научно-практической конференции «Обратные задачи химии»: сб. статей. Бирск, 2011. – С. 92.

#### Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю проф., д.х.н. Шарипову Глюсу Лябибовичу за предоставленную тему работы, а также за неоценимую помощь и поддержку в ходе выполнения данного исследования.

Также автор выражает благодарность к.ф.-м.н. Абдрахманову Айрату Маратовичу за научные консультации, помощь и поддержку, оказанные при выполнении работы.

<sup>5</sup> Л. Р. Загретдинова сменила фамилию на Якшембетову Л. Р.