

03:09

Изменение формы атомных линий щелочных металлов в спектрах сонолюминесценции растворов поверхностно-активных соединений и галогенидов

© М.В. Казачек, Т.В. Гордейчук

Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,
Владивосток
E-mail: tanya@poi.dvo.ru

Поступило в Редакцию 29 мая 2013 г.

Спектры многопузырьковой сонолюминесценции водных растворов додецилсульфата Na, смеси додецилсульфата Na с хлоридами Li и K, галогенидов Na и K измерены вблизи линий металлов на частоте ультразвука 20 kHz. Линии Na, Li, K заметно более узкие в спектрах растворов с поверхностно-активными свойствами по сравнению с линиями, полученными в растворах хлоридов металлов. В спектрах растворов фторидов, хлоридов, йодидов металлов ширина линии Na не изменяется, ширина линии K увеличивается, следуя увеличению атомной массы галогена. Результаты обсуждаются в контексте возможного эффекта энергии связи атома на формирование линии металлов в спектрах сонолюминесценции.

Сонолюминесценцией называют явление возникновения вспышек света в жидкости под действием мощной ультразвуковой волны. Сонолюминесценция (СЛ) связана с кавитацией — формированием в жидкости нелинейно пульсирующих парогазовых пузырьков. Согласно принятой гипотезе „горячего пятна“ („hot-spot“ hypothesis), стремительный коллапс пузырьков раскаляет их содержимое до тысяч кельвинов и сжимает до сотен атмосфер, что приводит к формированию возбужденных состояний частиц. В оптических спектрах СЛ растворов, содержащих соли щелочных металлов, наблюдаются их атомные линии. Для объяснения атомной эмиссии в спектрах растворов нелетучих соединений наиболее приемлемой сейчас считается микрокапельная модель (microjet injection) [1], согласно которой соли попадают в

газовую фазу вместе с каплями раствора в результате развивающейся неустойчивости поверхности пузырька в фазе расширения, подвергаясь затем термическому развалу в фазе сжатия. Оболочечная модель (shell model) предполагает излучение с разогретой границы пузырек/раствор [1,2]. Линии металлов в спектрах СЛ обладают рядом особенностей. По сравнению с линиями в пламени или в лампе полого катода они уширены, асимметричны, их центры сдвинуты [3,4]. Ширина и сдвиг линий используются для спектроскопических оценок плотности, температуры и давления излучающих зон пузырьков [5–7], тогда как сам механизм формирования профиля линий не изучен. К тому же в некоторых экспериментальных спектрах на фоне уширенной линии наблюдаются несмещенные родительские пики, что удивительно, если принять, что излучение происходит из высокоплотной среды.

Последние годы появился ряд экспериментальных работ по изучению влияния на форму линий некоторых параметров. Структура линий металлов может изменяться с частотой и мощностью ультразвука, при насыщении растворов различными инертными газами [4], при добавлении спиртов [8], и она различна в спектрах СЛ водных и кислотных растворов солей [9]. Все эти эффекты не имеют объяснения. Исследуя форму линии Na в спектрах водного раствора додецил сульфата Na (SDS, sodium dodecyl sulfate), мы обнаружили значительное сужение линии по сравнению со спектрами раствора NaCl. Мы предположили, что низкая энергия связи Na в молекуле SDS может быть одной из причин наблюдаемого эффекта. С целью проверить предположение мы исследовали форму линий Na и K в спектрах СЛ ряда соединений металлов с различной энергией диссоциации.

Описание экспериментальной установки проводилось многократно [2,7]. Раствор насыщали аргоном в течение 2 h до и в ходе эксперимента в колбе объемом 0.5 L, помещенной в ванну термостата (Julabo, F12-MB). Жидкость непрерывно прокачивали через термостатируемую стальную ячейку (внутренний диаметр 20 mm, длина 150 mm) перистальтическим насосом, с помощью которого создавали дополнительное давление в ячейке. В торец ячейки помещали наконечник пьезокерамического излучателя, соединенного с источником сигнала 20 kHz (Sonics&Materials, Ultrasonic processor VC-750). Расстояние между его излучающей поверхностью (диаметр 13 mm) и кварцевым окном, закрывающим противоположный торец ячейки, составля-

ло 100 nm. Окно соединяли со щелью сканирующего монохроматора ЛОМО МДР-23 (относительное отверстие 1:6, решетка 1200 line/mm, обратная линейная дисперсия 1.3 nm/mm). Спектры СЛ и спектры в пламени измеряли вблизи линий металлов при ширине щели 0.2 nm, что соответствует спектральной ширине 0.26 nm. Оцифрованный сигнал поступал на компьютер, который также управлял процессом сканирования. Шаг развертки составлял 0.2 nm. Суммарный спектр накапливали по 150–400 сканированиям в зависимости от отношения сигнал/шум.

Мы измеряли спектры СЛ вблизи линии Na 0.005 M раствора SDS. Известно, что яркость линии Na в растворах малых количеств поверхностно-активных соединений очень высока и соизмерима с интенсивностью линии СЛ концентрированных растворов хлорида Na [10]. В наших экспериментах удельная яркость линии (отношение яркости линии к концентрации раствора) в спектрах раствора SDS в ~ 300 раз превышала яркость линии в случае раствора NaCl. Этот эффект связывают с высокой концентрацией ионов Na у поверхности пузырька [10]. Кроме того, снижение коэффициента поверхностного натяжения в присутствии SDS должно приводить к облегчению отрыва капель раствора внутрь пузырька по механизму *microjet injection*. Форма линии металла в спектрах поверхностно-активных растворов до сих пор не исследовалась.

На рис. 1 показаны спектры водных растворов 5 M NaCl и 0.005 M SDS. Здесь и на всех представленных рисунках спектры нормированы по максимальной интенсивности линий. Спектры измерены для мощности ультразвука 20 W, при температуре в ячейке 13°C и добавочном давлении 0.2 atm. Небольшое повышение гидростатического давления в растворе, так же как и снижение температуры, значительно увеличивает интенсивность линий металлов [2], что уменьшает искажение спектра инструментальными шумами. Как видно из рисунка, ширина линии Na существенна уже в спектре, полученном в растворе SDS. Ширина на полувысоте (FWHM) линий составила 2 nm для SDS и 2.9 nm для NaCl. Заметим, что интенсивность линий в обоих случаях была примерно одинакова, что предполагает примерно равное количество атомов Na, попавших в зону высвечивания.

Ранее нами была предложена модель [3], согласно которой сложный профиль атомной линии в спектрах СЛ имеет интегральный характер и формируется наложением спектров, излученных при различной

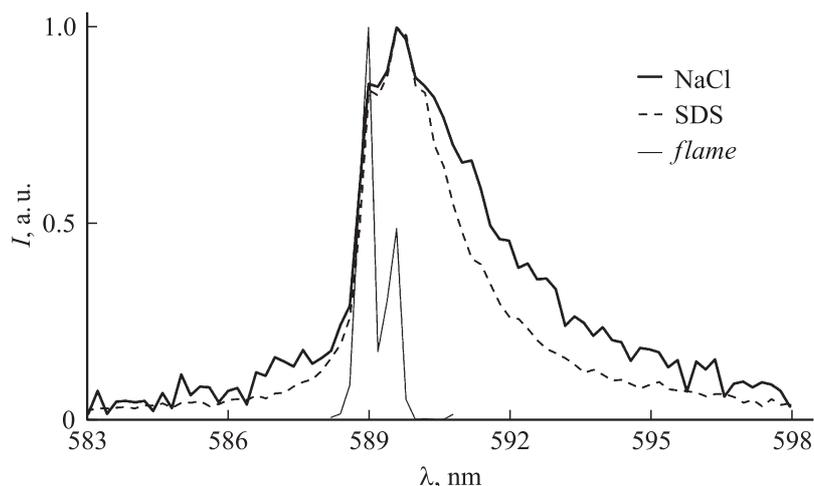


Рис. 1. Линии Na в спектрах СЛ водных растворов 5 М NaCl (жирная линия), 0,005 М SDS (тонкая линия) и в спектре пламени.

плотности среды в ходе коллапса кавитационного пузырька. В рамках модели сужение линии означает, что эмиссия происходит при меньшей плотности среды, т. е. на более ранней фазе коллапса пузырька. Энергия связи Na в соединениях типа $\text{Na-O-SO}_n\text{R}$, к которым относится молекула SDS, равна $\sim 2 \text{ eV}$ [11], что вдвое меньше, чем энергия диссоциации молекулы NaCl в газовой фазе ($\sim 4.2 \text{ eV}$). Термический развал молекулы SDS с образованием атомов Na и их последующим возбуждением, например в реакциях с гидроксил-радикалами по механизму [12], возможен при более низкой температуре, т. е. на более ранних стадиях коллапса, когда температура еще недостаточна для диссоциации более прочных связей. Излучение в более низком плотностном диапазоне даст более узкую линию Na в спектре раствора SDS, что согласуется с результатами, представленными на рис. 1.

С целью исследовать влияние поверхностно-активных свойств раствора на профиль линии других щелочных металлов мы измерили спектры водных растворов, содержащих смесь SDS и хлоридов K и Li. Добавление незначительных количеств этих солей в раствор SDS, если не превышать предел произведения растворимости компонен-

Энергии диссоциации двухатомных молекул в газовой фазе, eV

	F	Cl	J
Na	5	4.25	3.2
K	5.2	4.4	3.35

тов, сопровождается реакциями ионного обмена. В таких смесях ионы Li и K будут концентрироваться на поверхности пузырьков. В спектрах полученных растворов профили линий Li и K оказались также значительно уже, чем в растворах хлоридов, не имеющих поверхностно-активных свойств. На рис. 2 показаны линии Li и K в спектрах 3 М растворов хлоридов металлов и раствора смеси 0.0025 М SDS + 0.0025 М LiCl + 0.0025 М KCl. Разница FWHM для линии Li составила ~ 14 nm, для линии K — ~ 1.2 nm для каждого пика. Параметры эксперимента аналогичны параметрам, указанным для рис. 1.

Таким образом, поверхностно-активные свойства раствора не только многократно усиливают яркость линии металлов, но и изменяют ее форму. Это указывает на важную роль наноразмерных слоев поверхности в процессах, проходящих при коллапсе кавитационного пузырька.

Вполне разумно ожидать, что суммарная энергия выпаривания, сублимации, диссоциации солей щелочных металлов должна влиять на динамику высвечивания, что должно отражаться в форме линии. Диссоциация в этом ряду является наиболее энергоемким процессом. Мы исследовали форму линий Na и K в спектрах растворов различных галогенидов металлов (рис. 3). Спектры были измерены при общей поглощенной мощности ультразвука 20 W, добавочном давлении в растворах 0.2 atm и в диапазоне температуры 5–10°C. Концентрации растворов составляли 4 М KF, 3 М KCl, 4 М KJ и 0.5 М для NaF, NaCl, NaJ. Низкая концентрация использованных растворов солей Na обусловлена малой растворимостью NaF. Чтобы исключить эффект концентрации, мы сравнили спектры 0.5 и 5 М растворов NaCl и 0.5 и 3 М растворов KCl (рис. 3, врезки). Сравнение показывает, что ширина линий практически не изменяется с концентрацией соли в растворе. Согласно [4], температура раствора также не влияла на ширину линии K в спектрах 1 М водного раствора KCl.

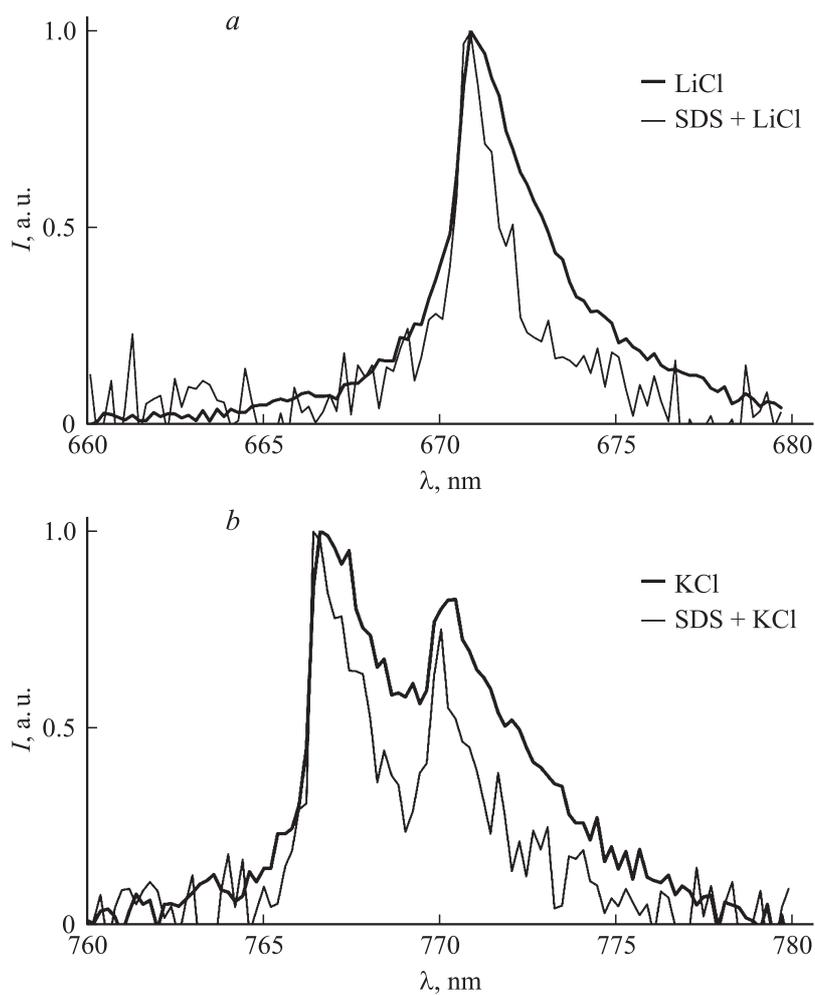


Рис. 2. Влияние поверхностно-активных свойств растворов на форму линии Li (*a*) и K (*b*) в спектрах СЛ. Жирными линиями показаны линии металлов в спектрах 3 М водных растворов LiCl и KCl, тонкими линиями — линии металлов в спектре водного раствора смеси 0.0025 М SDS + 0.0025 М LiCl + 0.0025 М KCl.

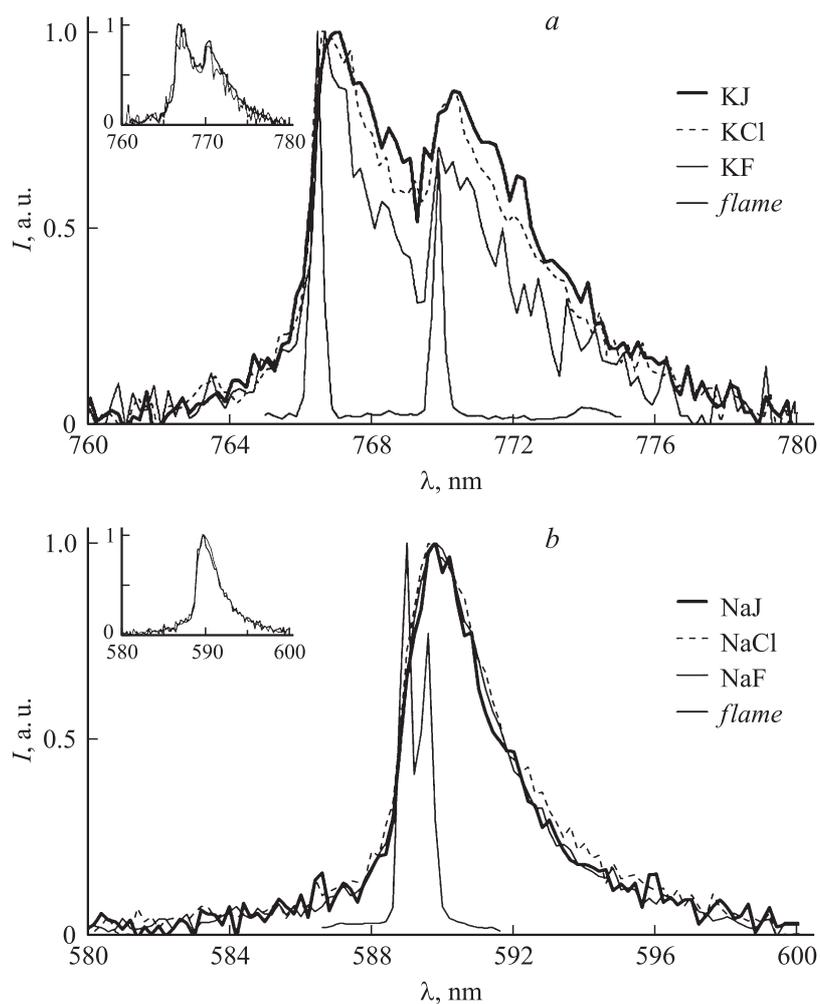


Рис. 3. Линии К (*a*) и Na (*b*) в спектрах водных растворов различных галогенидов в сравнении со спектрами в пламени. Спектры показаны для концентраций растворов 4М KF, 3М KCl, 4М KJ и 0.5 М для NaF, NaCl, NaJ. На врезках: *a* — линии К в спектрах растворов KCl 0.5 М (тонкая линия) и 3 М (жирная линия); *b* — линии Na в спектрах растворов NaCl 0.5 М (тонкая линия) и 5 М (жирная линия); спектры (на врезках) демонстрируют отсутствие эффекта концентрации на ширину линий К и Na.

Значения энергии гомолитической диссоциации молекул галогенидов Na и K в газовой фазе приведены в таблице. Величины энергии для йодидов и фторидов металлов различаются в ~ 1.5 раза, что, исходя из предыдущих результатов, должно отражаться в форме линии, так как в случае растворов NaJ и KJ процессы диссоциации молекул и излучения металлов должны проходить при более низких плотностях среды, чем для растворов NaF и KF, т. е. можно было ожидать сужения линии металла в ряду фторид–хлорид–йодид.

Тем не менее результаты, полученные для солей K, показали, что линия уширяется в обратной последовательности, следуя, скорее, увеличению атомной массы галогена (рис. 3, *a*). Значения FWHM линий для KJ, KCl и KF составили примерно 3.6, 3.1 и 2.5 nm соответственно. Подобное поведение линии K наблюдалось в спектрах других авторов. Сравнить результаты, полученные в различных экспериментальных условиях, сложно, однако грубая оценка FWHM одного пика дублета K по представленному в [6] спектру 2 М водного раствора KJ (частота ультразвука 460 kHz) дает значение ~ 2.2 nm, а для 2 М водного раствора KCl по спектру, представленному в [4] (510 kHz), ~ 1.2 nm.

На рис. 3, *b* приведены спектры СЛ 0.5 М водных растворов NaF, NaCl, NaJ. В отличие от спектров K, форма линии Na для всех трех солей в пределах экспериментальной ошибки была одинакова. Такое различное поведение линий родственных металлов неожиданно. Энергия диссоциации для галогенидов Na изменяется в том же порядке, что и в случае K, но и здесь, похоже, она не влияет на ширину линии. Опубликованные другими авторами спектры 1 М водных растворов NaCl, NaBr, NaJ для частоты ультразвука 363 kHz демонстрируют также одинаковую ширину линии [13], однако разрешение, использованное для спектров в [13], недостаточно для детального рассмотрения формы линии.

Интересно, что зависимость линий K и Na от частоты ультразвука также различна. Согласно результатам [4], ширина линии K в 1 М водном растворе KCl монотонно растет с уменьшением частоты, тогда как, согласно [9], линия Na в 2 М водном растворе NaCl заметно шире (на ~ 2 nm) при частоте 150 kHz по сравнению с линией, полученной при 28 kHz. Следуя [8], ширина на полувысоте линии Na при 138 kHz в спектре 2 М водного раствора NaCl составляет 3 nm, а спектры, представленные в классической работе [6], показывают для частоты 460 kHz ширину линии 2 nm в 2 М водном растворе NaJ.

6* Письма в ЖТФ, 2013, том 39, вып. 21

Мы получили, что линия Na в спектре раствора SDS, как и линии K и Li в спектрах растворов, обладающих поверхностно-активными свойствами, существенно уже линий, наблюдаемых в спектрах чистых растворов хлоридов металлов. Мы полагаем, что эффект, возможно, связан с относительно низкой энергией связи металла в молекулах типа $M-O-SO_nR$. Мы не наблюдали такой тенденции в ряду галогенидов Na и K, притом что разность энергий диссоциации молекул йодидов и хлоридов $\sim 2\text{eV}$ (см. таблицу) и должна быть чувствительной для энергетики коллапса. Более того, для K наблюдалась обратная зависимость, когда линия уширялась с уменьшением энергии диссоциации. Ширина линии Na в ряду галогенидов заметно не изменялась. Кажется, что такая нечувствительность ширины линий металлов к энергии диссоциации не согласуется с моделью, когда термический развал молекулы и излучение атомов происходит из газовой среды. Скорее, этот факт поддерживает эмиссию из перегретого слоя у границы пузырек/жидкость [2], когда ионы разделены, и образование возбужденного атома металла не требует преодоления энергии связи молекулы. Возможно, существуют химические взаимодействия, влияющие помимо плотности на ширину линий металлов. Полученные результаты показывают существенную роль химического окружения на форму атомных линии в спектрах СЛ растворов соединений металлов.

Список литературы

- [1] Flannigan D.J., Suslick K.S. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 134 301.
- [2] Гордейчук Т.В., Казачек М.В. // Оптика и спектроскопия. 2009. Т. 106. С. 274. (Gordeychuk T.V., Kazachek M.V. // Optics and Spectroscopy. 2009. V. 106. N 2. P. 238.)
- [3] Казачек М.В., Гордейчук Т.В. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 6. С. 39. (Kazachek M.V., Gordeychuk T.V. // Tech. Phys. Lett. 2011. V. 37. N 3. P. 262.)
- [4] Hayashi Y., Choi P.-K. // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. P. 7891.
- [5] Suslick K.S., Eddingsaas N.C., Flannigan D.J., Hopkins S.D., Xu H. // Ultrason. Sonochem. 2011. V. 18. P. 842.
- [6] Sehgal C., Steer R.P., Sutherland R.G., Verrall R.E. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70(05). P. 2242.
- [7] Казачек М.В., Гордейчук Т.В. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 4. С. 87. (Kazachek M.V., Gordeychuk T.V. // Tech. Phys. Lett. 2009. V. 35. N 2. P. 193.)

- [8] *Choi P.-K., Abe S., Hayashi Y.* // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 918.
- [9] *Hatanaka S.-I., Hayashi S., Choi P.-K.* // Japan. J. Appl. Phys. 2010. V. 49. P. 07HE01(5).
- [10] *Grieser F., Ashokkumar M.* // Advances in Colloid and Interface Science. 2001. V. 89–90. P. 423.
- [11] *Steinberg M., Schofield K.* The chemistry of sodium with sulfur in flames: Final report / University of California for U.S. Department of energy. Santa Barbara, California, 1991. 48 p. No.: DE-FG21-86MC23135.
- [12] *Lepoint-Mullie F., Voglet N., Lepoint T., Avni R.* // Ultrason. Sonochem. 2001. V. 8. P. 151.
- [13] *Ashokkumar M., Vu T., Grieser F.* // Proc. of 18th Intern. Cong. Ultrason. ICA-2004. Tokyo, 2004. P. 2935.