

09;10

Влияние частоты ультразвука на форму D-линии Na в спектрах сонолюминесценции водных растворов хлорида и додецилсульфата натрия

© Т.В. Гордейчук, М.В. Казачек

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

Поступило в Редакцию 28 июля 2014 г.

Спектры многопузырьковой сонолюминесценции водных растворов хлорида и додецилсульфата натрия, насыщенных аргоном, измерены вблизи D-линии Na при облучении ультразвуком частотой 20 и 870 kHz. Линия Na имеет сложную форму и состоит из двух перекрывающихся компонент: асимметрично уширенной сдвинутой полосы и узкого несдвинутого дублета. Для обеих частот линия Na в спектрах раствора додецилсульфата заметно уже по сравнению с линией, измеренной в растворе NaCl. В то же время в обоих растворах наблюдается сходное изменение формы линии при изменении частоты. На частоте 870 kHz линия более узкая и имеет выраженную узкую компоненту. На частоте 20 kHz линия шире, и в ней преобладает широкая компонента. Результаты обсуждаются в контексте различной динамики пузырьков на высокой и низкой частотах ультразвука.

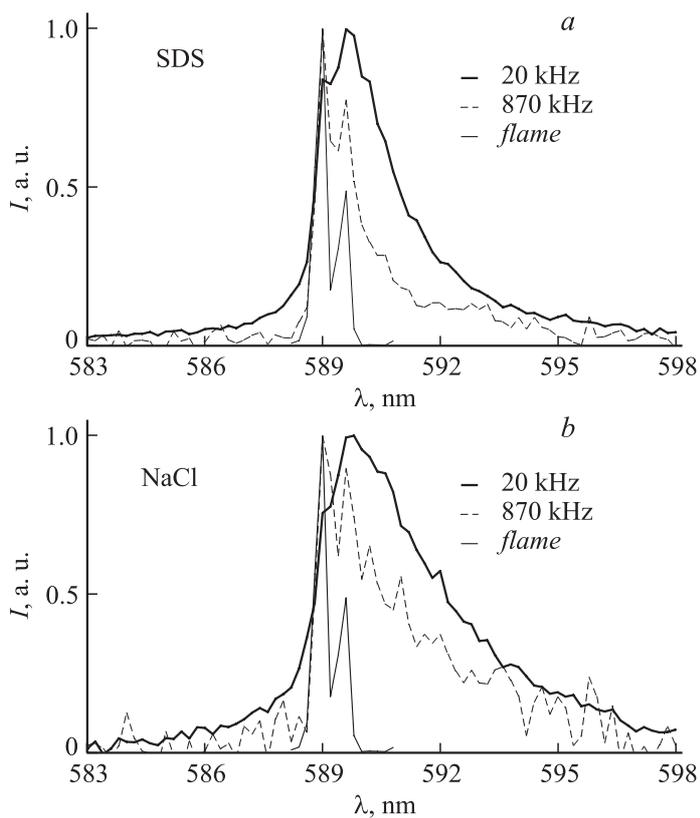
Сонолюминесценция (СЛ), слабое излучение света в диапазоне частот от УФ до ИК области, — наиболее яркое проявление кавитации, когда под действием переменного звукового давления в жидкостях формируются нелинейно-пульсирующие парогазовые пузырьки [1]. Стремительный коллапс пузырьков приводит к формированию в жидкости „горячих точек“ с пиковыми температурами 1500–16000 К и давлениями 200–500 atm [2,3]. Экстремальные условия вызывают диссоциацию молекул, звукохимические реакции, образование возбужденных состояний и, наконец, ионизацию вещества. Степень „экстремальности“ условий зависит от состава жидкости, растворенного газа и внешних параметров — гидростатического давления, частоты и мощности ультразвука,

температуры раствора. Состав жидкости и пиковые условия определяют вид оптического спектра СЛ. К наиболее „экстремальным“ жидкостям относят концентрированные минеральные кислоты, когда низкое давление паров и высокая растворимость продуктов сонолиза формируют условия с высокой плотностью плазмы и в спектрах наблюдаются линии инертных газов [2, 3]. Водные растворы, с точки зрения СЛ, более умеренные. Их спектры содержат континуум, включающий эмиссию возбужденных состояний воды и продуктов ее сонолиза [1,4]. Если в растворах присутствуют соединения металлов, в спектрах появляются линии электронно возбужденных состояний их атомов [5–8]. Процессы восстановления–возбуждения–излучения щелочных металлов при СЛ растворов нелетучих соединений, таких как галогениды и поверхностно-активные соединения, их местоположение (газовая фаза или жидкость) являются предметом исследований. Линии щелочных металлов в спектрах СЛ имеют сложный профиль. Он включает широкую ассиметричную компоненту с центром, сдвинутым относительно спектра в пламени, на фоне которой наблюдаются узкие несмещенные родительские пики. С коротковолновой стороны у основания линий наблюдаются горбы — „голубые сателлиты“. Наличие „голубых сателлитов“, как и уширение линий, которое относят к плотностному уширению [7,9], свидетельствует об излучении из сильно сжатой газовой фазы внутри пузырька. Появление в спектрах узкой несмещенной компоненты, возможной только при низкой плотности, порядка плотности при нормальном давлении, неясно. Остается необъясненной и зависимость формы линий от частоты и мощности ультразвука, состава жидкости и газа. В работе [6], для частоты ультразвука 20 kHz, мы наблюдали существенное сужение линий щелочных металлов в спектрах СЛ растворов с поверхностно активными свойствами по сравнению со спектрами растворов галогенидов. Мы предположили, что возможной причиной является низкая энергия связи атома металла в молекулах поверхностно активных соединений. Здесь мы исследовали спектры растворов хлорида и додецилсульфата натрия (SDS) на частоте 870 kHz и получили аналогичный эффект — более узкую линию Na в растворе SDS. В то же время мы наблюдали сходные изменения ширины и формы линии Na для обоих растворов при изменении частоты ультразвука. Последний эффект, вероятно, связан с различной динамикой пузырьков на высокой и низкой частотах.

Описание экспериментальной установки и процедуры приведено подробно в [5, 6]. Спектры многопузырьковой СЛ высокого разрешения (0.26 nm) были измерены вблизи линии металла в насыщенных аргоном водных растворах 0.005 M SDS и 2 M NaCl. Источниками ультразвука в экспериментальной ячейке служили наконечник пьезокерамического излучателя с диаметром торца 13 mm от генератора сигнала 20 kHz (VC-750, Sonics & Materials) и пьезокерамический преобразователь диаметром 20 mm с резонансной частотой 870 kHz, работающий от мощного генератора высокой частоты (сделан на заказ). Расстояние от излучающей поверхности до кварцевого окна ячейки, соединенного со щелью монохроматора, составляло 10 и 14 cm для 20 и 870 kHz соответственно. Температуру растворов поддерживали равной $10 \pm 1^\circ\text{C}$. В ячейке создавали добавочное давление 0.2 atm. Общая поглощенная мощность ультразвука составляла 20 и 5 W для 20 и 870 kHz соответственно. Общую поглощенную мощность определяли с помощью сравнительного калориметрического метода, а также по прямым показаниям прибора (для частоты 20 kHz) и с помощью акустического радиометра (870 kHz).

На рисунке показаны спектры СЛ растворов SDS и NaCl для обеих частот вместе со спектром в пламени, снятом при таком же разрешении (0.26 nm). В таблице 1 приведены значения ширины на полувысоте линии Na для спектров рисунка. Ширина линии Na заметно меньше в растворах SDS как на низкой, так и на высокой частоте, что, вероятно, является общим свойством для растворов с поверхностно активными свойствами. Следующий результат, который мы наблюдаем здесь, — существенно более узкая линия на 870 kHz, по сравнению со спектрами на 20 kHz, как в растворе SDS, так и в растворе NaCl. Далее, в обоих случаях (в спектрах SDS и NaCl) с изменением частоты изменяется форма линии: на 870 kHz наблюдается хорошо выраженный узкий дублет, который на 20 kHz перекрывается уширенной компонентой линии.

В [9] мы предложили модель, которая объясняет асимметричную сдвинутую форму широкой компоненты линии щелочных металлов при СЛ наложением отдельных спектров, излученных в условиях изменяющейся плотности возмущающей среды. Для модели был построен алгоритм поиска параметров путем заполнения экспериментального спектра расчетным при минимизации среднеквадратичного отклонения. Модель позволяет разделить узкую и широкую компоненты линии



Линия Na в спектрах СЛ водных растворов 0.005 М SDS (a) и 2М NaCl (b) на частоте ультразвука 20 kHz (жирная линия), 870 kHz (пунктирная линия) и в спектре пламени. Спектры нормированы по максимальной интенсивности.

и оценить некоторые параметры коллапса — диапазон плотности, который занимает фаза свечения металла, и вид кривой плотности в течение этой фазы. Ход плотности в [9] был задан как

$$n(i) = n_{\max}(1 - i^z) + n_{\min}^z, \quad (1)$$

где n_{\max} — верхняя, n_{\min} — нижняя границы диапазона плотностей излучения, i — параметр интегрирования спектра от 0 до 1 (можно

Таблица 1. Ширина по полувысоте линии Na в спектрах СИ водных растворов 2 M NaCl и 0.005 M SDS на частоте 20 и 870 kHz

	NaCl	SDS
20 kHz	3.3	2.1
870 kHz	2.0	1.0

Таблица 2. Параметры модельных расчетов для спектров рисунка

	z	n_{\min} , amg*	n_{\max} , amg*	d , %
NaCl, 20 kHz	1.21	33	300	2.0
NaCl, 870 kHz	1.09	1	280	9.1
SDS, 20 kHz	1.85	32	270	5.1
SDS, 870 kHz	1.82	12	330	24.1

* 1 amg численно равна плотности газа при нормальных условиях.

сопоставить времени высвечивания), z определяет вид кривой хода плотности. В расчетах данной работы мы поменяли местами n_{\max} и n_{\min} в формуле (1), поскольку это позволяет достигнуть меньшего значения среднеквадратичного отклонения. Следовательно, ход плотности задаем теперь как $n(i) = n_{\min} + (n_{\max} - n_{\min})i^z$. Этот момент необходимо отметить, чтобы избежать противоречия с результатами [9]. Случай, когда плотность изменяется с замедлением (в нашем случае $z < 1$), реализуется вблизи финальной точки коллапса $t = 0$, когда происходит излучение континуума (рис. 1, а [9]). Модельные расчеты показывают, что излучение металлов происходит на той фазе коллапса, когда плотность растет с ускорением ($z > 1$), и фаза свечения металла разделена во времени с фазой свечения континуума. Этот вывод поддерживается последними экспериментальными и теоретическими результатами [10,11]. Параметр d в модели учитывает долю узкой компоненты в спектре. Отметим, что визуальная ширина линии обусловлена как диапазоном плотности излучения, так и долей узкой компоненты. В таблице 2 показаны параметры модели для спектров рисунка.

На частоте 20 kHz диапазон плотности свечения широкой компоненты линии Na составляет $\sim 30\text{--}300 \text{ amg}$ (табл. 2) и примерно одинаков для обоих растворов. Отметим, что в [12] для этой частоты в несколько других условиях эксперимента мы получили 38–360 и 28–290 amg для NaCl и SDS соответственно. Доля узкой компоненты выше в растворе SDS. Для 870 kHz свечение начинается при более низких плотностях, при этом значительно вырастает вклад узкой компоненты линии, особенно в случае раствора SDS (табл. 2). Сходные изменения линии K (сужение и увеличение доли родительских пиков) при увеличении частоты авторы [13] наблюдали в спектрах водного раствора KCl. Обработка с помощью нашей модели спектров [13] дала увеличение доли узкой линии K от 2% для 28 kHz до 30% для 1 MHz [9], что согласуется с результатами для линии Na (табл. 2). В [13] и последующих своих работах авторы оставляют частотный эффект без объяснения. Параметр z в обоих растворах почти не изменяется с частотой (табл. 2), что, вероятно, означает излучение на схожей временной фазе коллапса. Заметим здесь, что с точки зрения модели не имеет значения, происходит ли излучение металла до (фаза сжатия) или после (фаза расширения) момента $t = 0$, когда излучается континуум. Важно, что плотностные диапазоны двух процессов лежат на различных отрезках временной шкалы коллапса, и излучение металла происходит в более широком диапазоне и при более низких плотностях.

Рассмотрим возможные причины частотной зависимости.

Динамика пузырьков различается на низких и высоких частотах. На низкой частоте пузырьки крупные, их коллапс более бурный, они содержат большое количество водяных паров, которые являются тушителями СЛ. На высокой частоте пузырьки имеют меньший размер, подвержены менее интенсивным и более сферичным пульсациям, так как капиллярные силы поддерживают стабильность формы поверхности. На высокой частоте пузырьки более „газовые“, то есть содержание газ/пар в них выше, чем на низких частотах. Процессы тушения СЛ в таких „газовых“ пузырьках играют менее существенную роль, что отражается на форме спектра [14].

Наличие узкой и широкой компонент говорит о неоднозначности механизмов излучения металлов при СЛ. Повторим, что излучение узкой линии должно происходить из газовой фазы с низкой плотностью ($\sim 1 \text{ amg}$). Расчеты [9] показывают, что при плотности свыше 10 amg дуплет Na перестает разделяться в результате уширения линий. Из-

лучение широкой компоненты линии должно происходить из плотно сжатой газовой среды. Существуют экспериментальные свидетельства, что излучение металла и континуума СЛ происходит из разных популяций пузырьков [15, 16]. Эмиссия Na имеет отношение в основном к „химически-активным“ пузырькам“, которые располагаются в зонах кавитационного облака с меньшей плотностью звуковой энергии (вдали от горна излучателя для низкой частоты либо в узлах стоячей волны для высокой частоты). В противоположность, „сонолюминесцентные“ пузырьки, излучающие континуум, подвергаются интенсивным пульсациям возле горна либо в пучностях стоячей звуковой волны. Процессы в „сонолюминесцентных“ пузырьках отличаются большей энергией, более высокими пиковыми температурами и плотностями. Возможно, одной из причин частотной зависимости является различие в динамике пузырьков, когда на высокой частоте в пузырьках, подверженных более „спокойным“ пульсациям, создаются условия для „низкоплотного“ излучения Na.

Присутствие большого количества тушителей в пузырьках на низкой частоте может быть другой вероятной причиной частотной зависимости линии. В [17] исследовали временную зависимость линии Na в спектрах СЛ водного раствора SDS на частотах 148 kHz и 1 MHz. На высокой частоте авторы наблюдали стабильную узкую компоненту, тогда как на низкой частоте узкая компонента исчезала после нескольких минут озвучивания, и оставалась только широкая. Подобный эффект (подавление узкой компоненты) наблюдался при насыщении водного раствора NaCl смесью газов Ar/CO₂. Авторы [17] пришли к выводу, что в растворе SDS на низкой частоте накапливается продукт сонолиза, такой как CO₂, приводящий к тушению узкой линии, который на высокой частоте либо не успевает накапливаться, либо эффективно удаляется. Мы наблюдаем подавление узкой линии на низкой частоте и в растворе SDS, и в растворе NaCl. На „низкоплотной“ стадии коллапса, когда возможно излучение узкой линии, в пузырьке будет большое количество тушителей, паров воды и продуктов ее сонолиза. В более газовых пузырьках на высокой частоте этот эффект может не проявляться.

Почему не гасится широкая компонента? Механизм возбуждения металлов, как полагают, является хемилюминесцентным и обусловлен реакциями с образующимися при сонолизе радикалами H и OH [7,8]. При этом будет излучаться как узкая компонента (при низкой плотно-

сти), так и уширенная плотностью широкая компонента. Экимерные молекулы типа M^*Ar , которые полагают ответственными за появление у линий металлов в спектрах СЛ „голубых сателлитов“ [7], также будут формировать широкую компоненту в плотной фазе коллапса. Их вклад в спектр, как и ширина линии, будет увеличиваться с плотностью [18]. Чем выше плотность (и температура) коллапсирующего пузырька, тем больше условий для образования возбужденного металла и радикалов, участвующих в реакциях возбуждения, с одной стороны, и меньше тушителей, которые к моменту излучения успевают уйти в раствор либо конденсироваться на стенках (пары воды), с другой стороны. Согласно теоретическим расчетам [19], к моменту $t = 0$ пузырек содержит в основном газ (для 20 kHz и воды — 14% паров воды и 86% Ar).

Если принять, что возбуждение атома Na происходит с участием радикалов H и OH, то для излучения узкой компоненты спектра радикалы должны присутствовать в газовой фазе пузырька, когда плотность ее достаточно низкая, т.е. задолго до или после финальной точки коллапса. Сонолиз воды происходит вблизи финальной точки. Было определено [20], что линия радикала OH при 310 nm, характерная для спектров СЛ водных растворов, светится одновременно с континуумом с неопределенностью 1–2 ns. На высокой частоте время между двумя последовательными коллапсами может быть соизмеримо со временем жизни радикалов в газовой фазе. По крайней мере, вероятность их сохранения на частоте 870 kHz будет значительно выше. Если учесть приведенное выше рассуждение об относительно меньшем количестве тушителей, то это, возможно, объясняет заметное присутствие узкой компоненты в спектре металла на высокой частоте и ее подавление на низкой частоте.

Отметим еще один фактор, который может приводить к увеличению широкой компоненты на высокоплотной фазе сжатия: образование продуктов сонолиза воды, таких как кислород и водород. Эти частицы дают большее соударительное уширение линии, чем атомы аргона [18]. Соударительным уширением линии Na продуктами сонолиза этанола авторы [8] объяснили увеличение ширины линии при добавлении этанола к раствору NaCl.

Несколько слов о различии спектров NaCl и SDS. Для раствора SDS параметр z больше (табл. 2), что означает большую кривизну хода плотности (см. рисунок, a [9]). Из этого можно предположить, что в случае раствора SDS относительно большая часть излучения будет

происходить вблизи нижней границы диапазона плотностей n_{\min} , если сравнивать с раствором NaCl. Доля родительской линии для SDS также выше, что может быть связано с большей эффективностью механизма, ответственного за излучение узкой компоненты. Хотя сам механизм не ясен, причинами более „низкоплотного“ излучения Na в случае SDS могут быть: 1) меньшее поверхностное натяжение, что облегчает отрыв молекул и микрокапель раствора по „микрокапельной“ модели [16] в газовую фазу; 2) меньшая энергия связи атома Na в молекуле, что приводит к отрыву атома с последующим возбуждением–излучением при более мягких условиях (при низких плотностях); 3) меньший размер пузырьков. Согласно [21], кавитационные пузырьки в поверхностно-активных растворах имеют заметно меньший размер (примерно втрое), чем в воде. Таким образом, и при повышении частоты ультразвука, и в поверхностно-активных растворах мы наблюдаем тенденцию: более мелкие пузырьки излучают более узкую линию металла.

Нами предложено несколько возможных объяснений изменения формы D-линии Na в спектрах СЛ под влиянием частоты ультразвука. Тем не менее, этот эффект, как и влияние других параметров на форму линий СЛ металлов, нуждается в дальнейших исследованиях.

Список литературы

- [1] *Young F.R.* Sonoluminescence. CRC Press, N.Y.: 2005. 250 p.
- [2] *Suslick K.S., Eddingsaas N.C., Flannigan D.J., Hopkins S.D., Xu H.* // Ultrason. Sonochem. 2011. V. 18. P. 842.
- [3] *Flannigan D.J., Suslick K.S.* // Nature Physics. 2010. V. 6. P. 598.
- [4] *Didenko Y.T., Pugach S.P.* // Ultrason. Sonochem. 1994. V. 1. P. s9.
- [5] *Гордейчук Т.В., Казачек М.В.* // Оптика и спектроскопия. 2009. Т. 106. № 2. С. 277.
- [6] *Казачек М.В., Гордейчук Т.В.* // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 21. С. 76.
- [7] *Lepoint-Mullie F., Voglet N., Lepoint T., Avni R.* // Ultrason. Sonochem. 2001. V. 8. P. 151.
- [8] *Choi P.-K., Abe S., Hayashi Y.* // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 918.
- [9] *Казачек М.В., Гордейчук Т.В.* // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 6. С. 39.
- [10] *Chu H.-C., Vo S., Williams G.A.* // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 204301.
- [11] *An Y., Li Ch.* // Phys. Rev. E. 2009. V. 80. P. 046320-1.
- [12] *Kazachek M.V., Gordeychuk T.V.* // J. Phys.: Conference series. 2012. V. 397. P. 012060.

-
- [13] *Abe Sh., Choi P.-K.* // Nonlinear Acoustics. AIP Conf. Proc. 2008. V. 1022. P. 189.
- [14] *Гордейчук Т.В., Диденко Ю.Т., Пугач С.П.* // Акуст. журн. 1996. Т. 42. № 2. С. 274.
- [15] *Hatanaka S.-I., Hayashi S., Choi P.-K.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2010. V. 49. P. 07HE01.
- [16] *Xu H., Eddingsaas N.C., Suslick K.S.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 6060.
- [17] *Hayashi Y., Choi P.-K.* // Nonlinear Acoustics. AIP Conf. Proc. 2012. V. 1474. P. 159.
- [18] *Allard N., Kielkopf J.* // Rev. Mod. Phys. 1982. V. 54. P. 1103.
- [19] *Storey B.D., Szeri A.J.* // Proc. R. Soc. London. 2000. Ser. A. V. 456. P. 1685.
- [20] *Baghdassarian O., Chu H.-Ch., Tabbert B., Williams G.A.* // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. P. 4934.
- [21] *Lee J., Ashokumar M.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 16 810.