

Гордейчук Т. В., Казачек М. В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*

*Тихоокеанский океанологический институт им. В. И. Ильичева ДВО РАН*

*690041 Россия, Владивосток, ул. Балтийская 43, e-mail: [tanya@poi.dvo.ru](mailto:tanya@poi.dvo.ru)*

## Атомная эмиссия Na при сонолюминесценции водных растворов поверхностно-активных веществ различного типа

*Получена 18.10.2017, опубликована 19.11.2017*

Эмиссия электронно-возбужденных атомов Na\* наблюдалась в спектрах сонолюминесценции водных растворов алкилсульфатов с различной длиной углеводородной цепи ( $C_nH_{2n+1}SO_4Na$ ,  $n=1, 12, 14$ ), а также при добавлении к водным растворам NaCl 0,5 мМ поверхностно активных веществ (ПАВ) различного типа (анионных, катионных, цвиттерионных, неионных). Растворы насыщались аргоном, частота ультразвука составляла 20 кГц. Увеличение длины углеводородной цепи молекул ПАВ сопровождалось изменением формы линии Na\*: подавлением широкой компоненты и выделением узкой компоненты линии. Добавление любого ПАВ к раствору NaCl приводило к росту эмиссии Na\*, особенно заметно для анионных и неионных ПАВ. Эффект усиливался с ростом концентрации электролита. Вероятное объяснение эффектов дается в терминах изменения свойств поверхности кавитационных пузырьков, вызванных присутствием ПАВ.

Ключевые слова: ультразвуковая кавитация, сонолюминесценция, атомная эмиссия, металлы, поверхностно-активные вещества.

### ВВЕДЕНИЕ

Нелинейные пульсации пузырьков, возникающие в жидкостях при прохождении ультразвуковых волн (кавитация), сопровождаются слабым световым излучением (сонолюминесценцией — СЛ) и звукохимическими реакциями. Причиной этих эффектов считают инерционный коллапс пузырьков, в результате которого в жидкости формируются короткоживущие (на временах порядка десятков ns) высокоплотные высокотемпературные области — «горячие точки» [1]. Для водных растворов значения температуры определены экспериментально в пределах до  $4 \cdot 10^3$  К, плотности — до 500 единиц Амага. В спектрах растворов, содержащих ионы щелочных металлов, наблюдаются их атомные линии. Этот факт интересен не только с точки зрения СЛ, но и звукохимии, поскольку попадание нелетучих солей внутрь кавитационного пузырька затрагивает базовые вопросы акустической кавитации. Ключевым моментом здесь являются механизмы и локализация процессов восстановления-возбуждения-излучения металлов: в газовой фазе, в жидкой фазе или на поверхности раздела пузырек-раствор.

Исследование особенностей атомной эмиссии в присутствии поверхностно активных веществ (ПАВ), существенно изменяющих свойства поверхности пузырька, помогают продвинуться в понимании этого вопроса.

СЛ линии металлов имеют сложный профиль и состоят, по последним представлениям, из двух налагающихся компонент: ассиметрично уширенной с центром, сдвинутой относительно линий в пламени, и несдвинутой узкой компоненты, соответствующей «родительским» пикам щелочных металлов [2-6]. Широкую компоненту связывают с излучением из плотно сжатой среды внутри пузырька. Асимметрию широкой компоненты мы объяснили наложением спектров, излученных при различной плотности в ходе кавитационного сжатия [6]. Теоретически и экспериментально показано, что излучение металлов при СЛ занимает значительный временной интервал [7, 8]. Происхождение узкой компоненты неясно. Разрешенный дублет Na возможен при плотностях не выше 10 единиц Амага [6], что делает маловероятным его излучение из жидкой или плотной газовой фазы.

Ранее мы наблюдали сужение широкой компоненты линий щелочных металлов в растворах с поверхностно-активными свойствами по сравнению с растворами хлоридов [4]. Эффект усиливался при повышении частоты ультразвука [5]. В спектре додецилсульфата Na (группа алкилсульфатов - анионные ПАВ) на частоте 870 кГц широкая компоненты линии была существенно подавлена, в результате в спектре наблюдалась, в основном, узкая компонента. Результаты показывают отчетливую тенденцию — пузырьки с более устойчивой поверхностью излучают более узкую линию. В случае высокой частоты устойчивость поверхности к деформации обусловлена поверхностным натяжением мелких пузырьков. Присутствие ПАВ понижает поверхностное натяжение, но повышает устойчивость поверхности пузырька за счет эластичности и второй вязкости [9]. Поскольку попадание нелетучих соединений в пузырек по принятому сейчас механизму «*injected droplet model*» [10] и излучение широкой компоненты связывают с неустойчивостью поверхности, наблюдаемое нами подавление широкой компоненты укладывается в эту схему. Кроме того, результаты позволяют сделать вывод о различной локализации процессов излучения узкой и широкой компонент и, вероятно, о различных механизмах их излучения. Результаты, представленные в статье, поддерживают значительность свойств граничного слоя пузырек/жидкость для процессов излучения Na при СЛ.

## 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная установка и процедура измерения спектров многопузырьковой СЛ подробно приведены в предыдущих работах [4, 5, 11]. Использованы анионные ПАВ: метилсульфат натрия (*sodium methyl sulfate*, SMS), додецилсульфат натрия (*sodium dodecyl sulfate*, SDS), тетрадецилсульфат натрия (*sodium tetradecyl sulfate*, STS). Общая формула  $C_nH_{2n+1}SO_4Na$  ( $n=1, 12, 14$ ). Катионное ПАВ — додецил триметил аммония бромид  $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Br$  (*dodecyl trimethyl ammonium bromide*, DTAB). Цвиттерионное ПАВ — додецил диметил аммония пропил сульфобетанин

$C_{12}H_{25}N(CH_3)_2C_3H_6SO_3$  (dimethyl ammonium propyl sulfobetain, DAPS). Неионные ПАВ: спирт тридециловый оксиэтилированный 10 молями —  $C_{13}H_{27}(C_2H_4O)_{10}OH$  (C13E10), спирт гексадециловый оксиэтилированный 15 молями —  $C_{16}H_{33}(C_2H_4O)_{15}OH$  (C16E15). Растворы на основе дистиллированной воды насыщали аргоном в течение 2 часов до и в ходе эксперимента в колбе 0,5 л, помещенной в ванну термостата. Жидкость непрерывно прокачивали через термостатируемую стальную ячейку (внутренний диаметр 20 мм, длина 150 мм). В торец ячейки помещали наконечник пьезокерамического излучателя, соединенного с источником сигнала 20 кГц (VC-750 "Sonics&Materials"). Расстояние между его излучающей поверхностью (диаметр 13 мм) и кварцевым окном, закрывающим противоположный торец ячейки, составляло 100 мм. Окно соединяли с щелью сканирующего монохроматора МДР-23 «ЛОМО» (относительное отверстие 1:6, решетка 1200 штрихов/мм, обратная линейная дисперсия 1.3 нм/мм). Спектры высокого разрешения (спектральная ширина щелей 0,26 нм) измеряли вблизи линии Na с шагом 0,2 нм. Спектры низкого разрешения (спектральная ширина щели 2,9 нм) измерялись с шагом 2 нм. Температуру растворов поддерживали равной 10-12°C. Общую поглощенную мощность (20 Вт) определяли по прямым показаниям генератора ультразвука.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что в спектрах СЛ водных растворов ПАВ интенсивность линий щелочных металлов многократно превышает интенсивность в спектрах растворов солей [9]. К примеру, мы наблюдали примерно равную интенсивность линии Na в растворе 100 мМ NaCl и в растворе 0,5 мМ SDS. Мы исследовали зависимость интенсивности континуума СЛ, линии радикала OH (310 нм), линии Na от концентрации в спектрах растворов SDS (рис. 1). Для анионных ПАВ, к которым относятся алкилсульфаты, этот эффект объясняют образованием электростатического потенциала на поверхности пузырька в результате ее заселения отрицательно заряженными гидрофобными частями молекул ПАВ [9]. Отрицательный заряд привлекает ионы металла к поверхности. Далее ионы проходят процессы восстановления-возбуждения-излучения либо внутри пузырька в течение его коллапса, попадая в пузырек по механизму «injected droplet model», либо на перегретой поверхности пузырек/раствор [9, 11]. Увеличение концентрации ПАВ в растворе должно приводить к большей заселенности поверхности и к увеличению ее потенциала, и, как следствие, к росту интенсивности излучения Na до момента насыщения молекулами ПАВ межфазной границы. Действительно, мы наблюдаем прекращение роста интенсивности линии в растворе SDS при достижении концентрации 5 мМ (рис. 1). Согласно справочным данным, для температуры 30°C поверхностное натяжение воды на границе с воздухом перестает уменьшаться при концентрации SDS ~7 мМ, что соответствует максимальной заселенности ПАВ межфазной границы и согласуется с нашим результатом. В [9] интенсивность линии Na переставала

увеличиваться при достижении концентрации SDS 3 мМ при облучении раствора частотой 358 кГц.

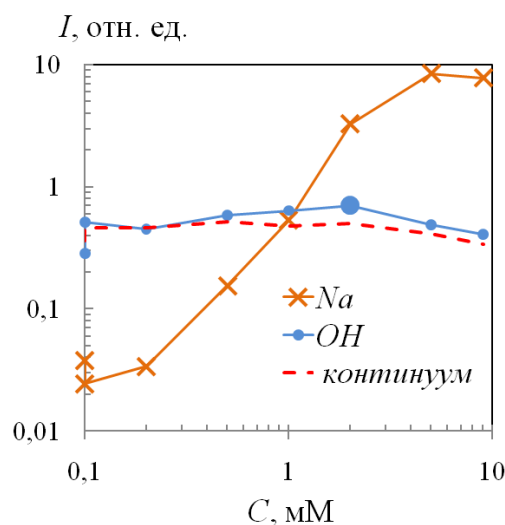


Рис. 1. Интенсивность линии Na, линии OH и континуума в спектрах СЛ водных растворов SDS различной концентрации (шкалы логарифмические). Интенсивность линии OH рассчитана как среднее значение по 8 точкам в области длины волны 310 нм за вычетом подлежащего континуума; интенсивность континуума — как среднее значение по 77 точкам в диапазоне 250–450 нм; интенсивность Na — как среднее значение по 4 точкам: 588, 590, 592, 594 нм

Различие может быть следствием уменьшения среднего размера кавитационных пузырьков при облучении более высокой частотой. Здесь следует заметить, что время восстановления концентрации ПАВ на межфазной границе имеет порядок десятков миллисекунд [12], в то время как период колебаний пузырька на частоте 20 кГц составляет  $\sim 50$  мкс, на частоте 358 кГц  $\sim 2,8$  мкс. Если принять, что площадь поверхности кавитационного пузырька изменяется за время цикла больше чем на порядок [13], оценивать концентрацию молекул ПАВ на поверхности сложно. Очевидно то, что на фазе сжатия она существенно выше. Принято считать, что в обычных условиях молекулы ПАВ образуют монослой на межфазной границе. Можно предположить, что результатом несоответствия между быстротой изменения площади поверхности пузырька и временем релаксации молекул ПАВ может быть формирование «толстых» слоев ПАВ вблизи границы жидкость/пузырек при его сжатии, и, соответственно, высокой концентрации ионов металла в зоне возможного излучения. Мы полагаем, это может быть одной из причин интенсивного роста излучения металлов при увеличении концентрации ПАВ, при том, что интенсивность континуума и линии OH радикала не только не увеличивается, но и снижается (рис. 1). Последний результат соответствует [9], где снижение интенсивности континуума СЛ объяснено уменьшением амплитуды пульсаций пузырьков в результате повышения эластичности и второй вязкости межфазной границы молекулами ПАВ. Ослабление

пульсаций приводит к понижению пиковой температуры коллапса и, как результат, хемилюминесцентной активности пузырька [13].

Мы исследовали форму линии Na в растворах алкилсульфатов с различной длиной гидрофобной цепи. В случае монослоя молекул ПАВ на межфазной границе, максимальная заселенность (когда гидрофобные части анионных ПАВ, как полагают, принимают вертикальную ориентацию) зависит только от поперечного сечения молекул, одинаковом в одном гомологическом ряду. При одинаковой концентрации ПАВ в растворе степень заселенности поверхности определяется поверхностными свойствами ПАВ, т.е. длиной гидрофобной части. Увеличение длины углеводородной части молекулы на одну  $\text{CH}_2$  группу приводит к увеличению поверхностной активности в 3,2-3,5 раза, согласно правилу Дюкло-Траубе. На рисунке 2 показана форма линии Na в спектрах СЛ, полученных для растворов 100 мМ SMS, 0,5 мМ и 5 мМ SDS, 0,5 мМ STS. Для сравнения показан спектр в пламени. Относительно высокая концентрация раствора SMS продиктована недостаточной для регистрации интенсивностью линии. Спектры нормированы на длине волны первого компонента дублета Na. Амплитуда линии на длине 590 нм (без нормировки) в спектрах низкого разрешения составляла: 100 мМ SMS ~1,5 В; 5 мМ SDS ~15 В; 0,5 мМ SDS ~0,6 В; 0,5 мМ STS ~ 0,8 В, 100 мМ NaCl ~ 0,85 В.

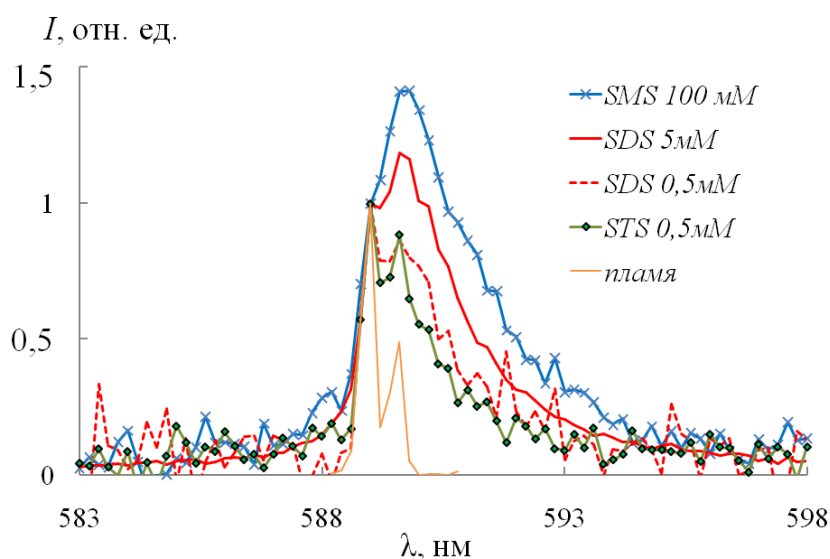


Рис. 2. Линия Na в спектрах СЛ водных растворов алкилсульфатов с различной длиной углеводородной цепи. Спектры нормированы на длине волны первого компонента дублета Na

Форма и ширина линии Na в спектрах растворов слабого ПАВ (SMS, короткие молекулы,  $n=1$ ) и сильных ПАВ (SDS, STS, длинные молекулы,  $n=12, 14$ ) существенно различаются. В растворе SMS линия состоит в основном из широкой компоненты со слабо выраженным горбом на длине волны, соответствующей первому пику дублета,

она сходна по ширине и по форме с линией Na в растворах NaCl на частоте 20 кГц [4]. В растворах 0,5 мМ SDS и 0,5 мМ STS хорошо выражен узкий несмещенный дублет, и практически подавлена широкая компонента. Интенсивность сигнала на длине волны 590 нм для этих растворов сопоставима с интенсивностью для раствора 100 мМ NaCl, при том, что объемная концентрация ионов Na в 200 раз меньше. Линия в растворе 5 мМ SDS имеет менее выраженный дублет и более широкая. Объемная концентрация ионов Na в этом растворе, соответственно, в 10 раз выше, чем в растворе 0,5 мМ. Можно предположить концентрационную зависимость, которую мы не наблюдали, по крайней мере, так выражено в растворах NaCl [4]. К тому же, следуя упомянутому правилу Дюкло-Траубе, растворы 0,5 мМ STS и 5 мМ SDS должны иметь сопоставимую поверхностную активность. Тем не менее, амплитуда сигнала на длине 590 нм для раствора 0,5 мМ STS составляет ~0,8 В против ~13 В для раствора 5 мМ SDS.

Известно, что электролиты положительно влияют на поверхностно активные свойства алкилсульфатов, причем это влияние повышается с увеличением концентрации электролитов [14]. На рисунке 3 влияние присутствия алкилсульфатов на интенсивности излучения Na при СЛ в растворах, состоящих из смеси 0,5 мМ ПАВ и различного количества NaCl, показано трендами 1 (STS), 2 (SDS), 7 (SMS). Точки, отложенные по шкале интенсивности, определялись по спектрам низкого разрешения следующим образом. Интенсивность линий вычислялась как средняя по значениям для 4 длин волн (588, 590, 592, 594 нм). Из полученного значения для растворов анионных ПАВ вычиталась интенсивность собственной линии Na, вычисленной аналогичным методом по спектрам 0,5 мМ растворов ПАВ. Для растворов ПАВ, не содержащих ионов Na, данные для которых также приведены на рисунке 3, вычитался уровень фона в области 588-594 нм, определенный по спектру ПАВ без добавки NaCl.

Линия тренда 8 соответствует растворам NaCl различной концентрации. Линии трендов для смеси растворов SMS и NaCl и чистого раствора NaCl совпадают. Т.о., добавление SMS не приводит к какому-либо росту процессов излучения Na. Из представленных ПАВ наиболее заметно на процессы излучения металла влияет присутствие SDS. Для STS нам удалось получить только одну точку (0,5 мМ STS + 10 мМ NaCl), дальнейшее повышение концентрации NaCl приводило к сильному замутнению раствора. В пределах исследованного диапазона концентраций NaCl при добавлении ПАВ, интенсивность излучения Na растет, не достигая насыщения. В то же время, как уже отмечалось, для раствора SDS, без добавления NaCl, интенсивность линии переставала расти при концентрации 5 мМ.

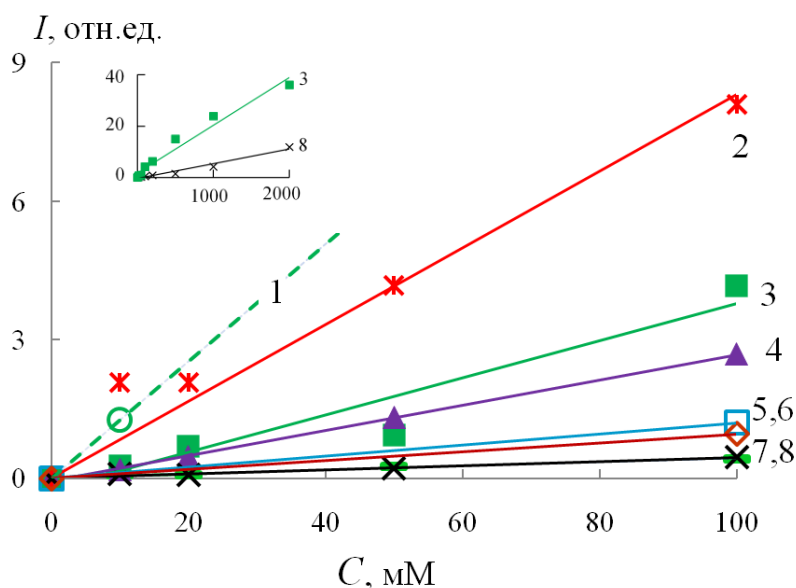


Рис. 3. Интенсивность эмиссии Na в спектрах СЛ водных растворов NaCl различной концентрации (тренд 8) и при добавлении к раствору 0.5 мМ ПАВ: (1) STS, (2) SDS, (3) C13E10, (4) C16E15, (5) DTAB, (6) DAPS, (7) SMS. Врезка — то же в большем диапазоне концентраций для растворов (3) NaCl + 0.5 мМ C13E10 и (8) NaCl

Более примечательным, однако, является результат, представленный трендами 5 (0,5 мМ катионный ПАВ + NaCl), 6 (0,5 мМ цвиттерионный ПАВ + NaCl) и, особенно, 3 и 4 (0,5 мМ неионный ПАВ + NaCl). Присутствие всех перечисленных ПАВ приводит, хоть и в разной степени, к прогрессивному росту процессов излучения Na с увеличением концентрации электролита в растворе. Т.е. мы наблюдаем эффект, аналогичный присутствию анионных ПАВ. Примечательно, что эффект значителен в случае неионных ПАВ. Опираясь на предложенную в [9] гипотезу, для катионного ПАВ эффект можно было бы объяснить формированием положительного заряда, привлекающего к поверхности пузырька отрицательно заряженные ионы  $\text{Br}^-$ . В свою очередь ионы  $\text{Br}^-$  притягивают из раствора к поверхности положительные ионы  $\text{Na}^+$ . В случае цвиттерионного ПАВ обе полярные группы, как принято считать, располагаются на межфазной границе, что также может способствовать привлечению ионов  $\text{Na}^+$ . Используемые неионные ПАВ относятся к группе полиэтиленоксидов, которые в кислотной среде протонируются и частично переходят в катионную форму. Однако, кавитационный коллапс сопровождается образованием радикалов OH, т.е. у поверхности пузырька формируется, скорее, слабощелочная среда. Объяснить усиление процессов излучения Na в случае неионных ПАВ с точки зрения гипотезы авторов [9] затруднительно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Присутствие ПАВ приводит к уменьшению поверхностного натяжения жидкости на границе пузырек/раствор. Однако, кавитация — высокодинамический процесс, для которого не меньшее значение приобретает другое свойство ПАВ — повышение эластичности и второй вязкости поверхности, как динамических параметров, а, следовательно, устойчивости поверхности кавитационного пузырька к деформации. Как мы полагаем, это объясняет снижение доли широкой компоненты линии Na в спектре СЛ в присутствии ПАВ в результате затруднения процесса попадания металла в пузырек в соответствии с «*injected droplet model*». Узкая компонента, вероятно, имеет иной механизм излучения, например, электрический, и иную локализацию, например, на границе раздела раствор/газ. Существенное несоответствие между временем релаксации ПАВ на межфазной поверхности и периодом колебаний кавитационных пузырьков, возможно, приводит к образованию многомолекулярного слоя ПАВ вблизи поверхности пузырька на фазе его сжатия и, соответственно, высокой концентрации ионов металла. Этим можно объяснить увеличение интенсивности эмиссии Na спектрах СЛ, по крайней мере, в присутствии полярных ПАВ. Объяснить прогрессивный рост излучения Na в присутствии неполярных ПАВ с точки зрения формирования электростатического потенциала на поверхности пузырька не представляется возможным. Тем не менее, мы полагаем, и в этом случае причиной является изменение свойств поверхности кавитационных пузырьков.

Выражаем благодарность профессору Волкову В.А., МГУДТ, и Шипуновой Н.А., ИХ ДВО РАН, за предоставленные ПАВ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Suslick K.S., Eddingsaas N.C., Flannigan D.J., Hopkins S.D., Xu H. Extreme conditions during multibubble cavitation: Sonoluminescence as a spectroscopic probe // *Ultrason. Sonochem.* - 2011. - V. 18. - P. 842-846.
2. Choi P.-K., Hayashi Y. Two components of Na emission in sonoluminescence spectrum from surfactant aqueous solutions // *Ultrason. Sonochem.* - 2015. - V. 23. - P. 333-338.
3. Hayashi Y., Choi P.-K. Effects of Rare Gases on Sonoluminescence Spectrum of the K Atom // *J. Phys. Chem. B* - 2012. - V. 116. - P. 7891-7897.
4. Казачек М.В., Гордейчук Т.В. Изменение формы атомных линий щелочных металлов в спектрах сонолюминесценции растворов поверхностно-активных соединений и галогенидов // *Письма в ЖТФ.* - 2013. - Т. 39, № 21. - С. 76-85.
5. Гордейчук Т.В., Казачек М.В. Влияние частоты ультразвука на форму D-линии Na в спектрах сонолюминесценции водных растворов хлорида и додецилсульфата натрия // *Письма в ЖТФ.* - 2014. - Т. 40, № 23. - С. 31-40.
6. Казачек М.В., Гордейчук Т.В. Одна простая модель формы D-линии Na в спектрах сонолюминесценции // *Письма в ЖТФ.* - 2011. - Т. 37, № 6. С. 39-48.
7. Chu H.-C., Vo S., Williams G.A. Precursor Luminescence near the Collapse of Laser-Induced Bubbles in Alkali-Salt Solutions // *Phys. Rev. Lett.* - 2009. - V. 102. - P. 204301-1.



8. An Y., Li Ch. Diagnosing temperature change inside sonoluminescing bubbles by calculating line spectra // *Phys. Rev. E*. - 2009. - V.80. - P. 046320-1.
9. Sostaric J., Ashokkumar M., Grieser F. Sodium Atom Emission from Aqueous Surfactant Solutions Exposed to Ultrasound // *Langmuir*. - 2016. - V. 32. - P. 12387-12393.
10. Xu H., Eddingsaas N.C., Suslick K.S. Spatial Separation of Cavitating Bubble Populations: The Nanodroplet Injection Model // *J. Am. Chem. Soc.* - 2009. - V. 131. - P. 6060-6061.
11. Гордейчук Т.В., Казачек М.В. Экспериментальное наблюдение интенсивного роста сонолюминесценции металлов под влиянием давления и температуры // *Оптика и спектроскопия*. - 2009. - Т. 106, № 2. - С. 274-277.
12. Донцов В.Е. Процессы растворения и гидратообразования за ударной волной в жидкости с пузырьками из смеси азота и углекислого газа при наличии поверхностно-активного вещества // *Теплофизика и аэромеханика*. - 2009.- Т. 16, № 1. - С. 89-101.
13. Brenner M.P., Hilgenfeldt S., Lohse D. Single-bubble sonoluminescence // *Rev. Mod. Phys.* - 2002. - V. 74. - P. 425-484.
14. Неволин Ф.В. Химия и технология синтетических моющих средств // М.: Пищевая промышленность. - 1971. - 211 стр.