ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 5, с. 653–661

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 535.379,534.6

СОНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ $CaCl_2$ И NaCl: ЭФФЕКТ КОНЦЕНТРАЦИИ

© 2023 г. Т. В. Гордейчук[a,*], М. В. Казачек[a]

[a] *Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева, Владивосток, Россия*

**e-mail: tanya@poi.dvo.ru*

Поступила в редакцию 27.08.2022 г.
После доработки 09.11.2022 г.
Принята к публикации 10.11.2022 г.

Подробно рассмотрена структура спектров сонолюминесценции насыщенных Ar водных растворов $CaCl_2$ и NaCl различных концентраций. Частота ультразвука 20 кГц, отдаваемая мощность 18 Вт. При увеличении концентрации спектры раствора $CaCl_2$ существенно изменялись: интенсивность континуума проходила через максимум вблизи концентрации насыщения; атомные, ионные, молекулярные линии металла наблюдались для средних значений и исчезали при высоких концентрациях. Аналогичное поведение демонстрировали спектры растворов NaCl. Различия в спектрах объяснены изменением парогазового содержимого пузырьков и характера их популяции: от крупных неинерционных к мелким инерционно пульсирующим пузырькам.

Ключевые слова: ультразвуковая кавитация, спектры сонолюминесценции, водные растворы $CaCl_2$ и NaCl

DOI: 10.31857/S0044453723050102, **EDN:** MQNNQL

Действие ультразвука (УЗ) на жидкости сопровождается нелинейными пульсациями парогазовых пузырьков – кавитацией, одним из ярких эффектов которой является свечение в диапазоне от УФ- до ИК-области, названное сонолюминесценцей (СЛ). Ультразвуковая кавитация – многофакторное явление, объединяющее низкоэнергетические (энергия УЗ за период, приходящаяся на атом, $\sim 10^{-11}$ эВ) и высокоэнергетические (излучение квантов света, единицы эВ на атом) процессы [1]. Явление охватывает относительно длительные (диффузия, теплопередача), относительно короткие (период УЗ, пульсации пузырьков) и сверхкороткие (вспышки СЛ) временные отрезки. СЛ можно наблюдать в многопузырьковом облаке и в режиме стабильно пульсирующего одиночного пузырька. Спектры многопузырьковой СЛ представляют широкий континуум, дополненный молекулярными и атомными линиями частиц, присутствующих в жидкости и образованных звукохимическими реакциями [2, 3]. Детали спектров СЛ позволяют определять условия, при которых происходит излучение: температуру (по амплитудам линий), плотность (по уширению линий), давление, времена процессов. Эти условия весьма неординарны. Экспериментально определено, что в зависимости от внешних параметров (частота и мощность УЗ, температура, гидростатическое давление, состав раствора) температура на финальных стадиях стремительного сжатия (коллапса) кавитационного пузырька, которую для краткости называют “температура кавитации” или “пиковая температура”, достигает 2000–15000 K [3], давление 200–500 атм [4], длительность вспышек порядка 10^2–10^3 пс [5, 6].

Большинство исследований механизмов излучения многопузырьковой СЛ растворов, содержащих металлы, связано с Na, меньше рассматривались линии других щелочных металлов (K, Li), редко линии щелочноземельных и прочих элементов. При этом спектры растворов солей Ca, например, дают большее разнообразие линий, связанных с самим металлом и его соединениями, в то время как в спектрах соединений Na наблюдается только дублет Na при 590 нм. Богатая структура спектра способствует исследованию многогранных процессов кавитации и СЛ. Каждая атомная и молекулярная линия излучается в своем собственном, оптимальном для нее, интервале условий. Каждая деталь спектра – еще один индикатор условий в пузырьках, которые неизбежно различаются на различных стадиях кавитационного коллапса и в различных популяциях пузырьков. Мы ищем экспериментальные способы наблюдения многоструктурных спектров СЛ, что позволит глубже понять динамику условий в пузырьках и затем, возможно, научить-

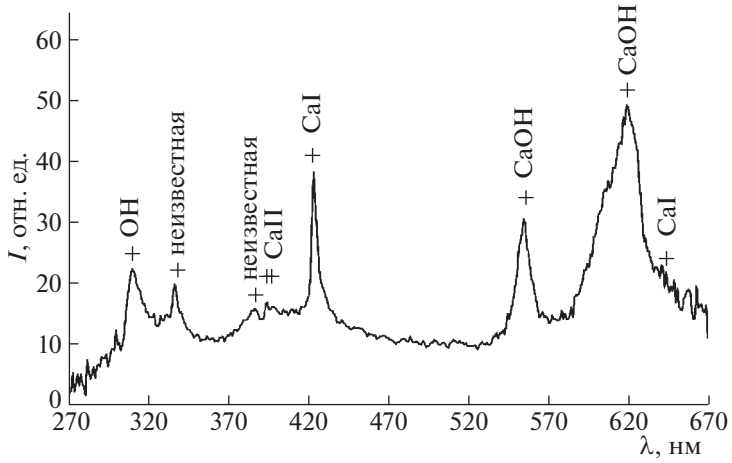

Рис. 1. Спектр СЛ водного раствора 2 М $CaCl_2$ со спектральной коррекцией, разрешение 1.3 нм.

ся исследовать или даже влиять на интересующие нас моменты кавитационного коллапса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная установка для исследования спектров многопузырьковой СЛ описана многократно [6, 7]. Растворы $CaCl_2$ (“Нева-реактив”, 95%) и NaCl (“Лабтех”, класс “х.ч.”) приготовляли в дистиллированной воде, фильтровали, затем насыщались аргоном 2 ч до и в течение эксперимента в 0.5 л склянке Дрекселя, помещенной в охлаждающий термостат Julabo F12. Концентрация солей в работе приводится в молях на литр получаемого раствора. Растворы непрерывно прокачивали через цилиндрическую термостатируемую ячейку из нержавеющей стали (внутренний диаметр 20 мм, объем 50 мл) с помощью перистальтического насоса (скорость потока ~1 мл/с). Температуру растворов поддерживали равной 10 ± 1°C. Частота УЗ 20 кГц, отдаваемую мощность 18 Вт определяли по показаниям генератора VC-750 (“Sonics&Materials”). Расстояние между титановым наконечником излучателя (диаметр 13 мм) и кварцевым окном ячейки составляло 100 мм. Режим сканирования спектров монохроматором ЛОМО МДР-23 задавали компьютером, снабженным авторской программой. Входную и выходную щели монохроматора устанавливали на 2.2 мм, что соответствует разрешению 2.9 нм. Спектры более высокого разрешения снимали при установке щелей на 1 мм (1.3 нм), 0.5 мм (0.65 нм) и 0.2 мм (0.26 нм). Для получения спектра Солнца входная щель освещалась рассеянным светом неба. В эксперименте использовали решетку 1200 штр/мм с областью максимальной концентрации энергии 500 нм. В качестве детектора использовали ФЭУ-100, область спектральной чувствительности 200–800 мм. Нагрузкой ФЭУ служило высокоомное сопротивление. Сигнал поступал на усилитель постоянного тока с коэффициентом усиления 50, далее на цифровой вольтметр Щ1516 и в компьютер. Спектральная коррекция на чувствительность ФЭУ и отражение дифракционной решетки была получена с использованием калиброванных ламп ОП-33-0.3 и ДДС-30.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структура спектра $CaCl_2$. В таблице 1 показаны характеристики атомных и молекулярных линий, которые могут наблюдаться в спектрах водных растворов $CaCl_2$ и NaCl. На рис. 1 представлен спектр СЛ водного 2 М раствора $CaCl_2$, измеренный с разрешением 1.3 нм. Спектр демонстрирует богатую структуру. Основу спектра составляет типичный для водных растворов широкополосный континуум от УФ- до ИК-области, на который накладывается полоса с максимумом при 310 нм. Аналогичные наблюдения многократно приведены [2, 8–10]. Предлагаемые сейчас механизмы для континуума: излучение черного тела, тормозное излучение плазмы, излучение химически возбужденных частиц, образующихся в горячей плотной среде коллапсирующего пузырька. Полосу при 310 нм приписывают $0 \rightarrow 0$-переходу радикала OH* ($^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Pi$) [6].

Линия Ca при 423 нм – наиболее яркая атомная линия в спектре рис. 1. Группы линий нейтрального кальция при 430, 445, 615, 645 нм в спектре не видны, вероятно, по двум причинам: относительно высокий потенциал возбуждения и относительно низкая собственная интенсивность. Отметим, что яркость линий в таблице 1 дана для электрической дуги [11], т.е. в условиях, совершенно отличных от условий СЛ. Низкая энергия возбуждения линии CaI (423 нм) способ-

Таблица 1. Атомные и молекулярные линии

Линия	λ, нм	E, эВ	Яркость*	Переход	Δν, $см^{-1}$ (FWHM)***
OH	310			$\tilde{A}^2\Sigma^+ - \tilde{X}^2\Pi$	960
?	338				1100
?	388				870
Ca II	393	3.15	4200	$4p^2P^\circ_{3/2} - 4s^2S_{1/2}$	610
Ca II	397	3.12	2200	$4p^2P^\circ_{1/2} - 4s^2S_{1/2}$	
Ca I	423	2.93	1100	$4s4p^1P^\circ_1 - 4s^2\,{}^1S_0$	350
Ca I	430 (6 линий)	4.78	242**	$4p^2 - 4s4p$	
Ca I	445 (6 линий)	4.68	272**	$4s4d - 4s4p$	
CaOH	556			$\tilde{B}^2\Sigma^+ - \tilde{X}^2\Sigma^+$	340
Ca I	615 (8 линий)	4.3	302**	$4s5s - 4s4p$, $4s5p - 3d4s$	
CaOH	620			$\tilde{A}^2\Pi - \tilde{X}^2\Sigma^+$	780
Ca I	645 (7 линий)	4.4	210**	$3d4p - 3d4s$	
Na I	589 (2 линии)	2.1	3000**	$3p^2P - 3s^2S$	220

Обозначения: λ – длина волны, E – энергия возбуждения, Δν – ширина линии.

* По данным [11].

** Суммарная яркость.

*** Получена методом гауссова заполнения.

ствует ее наблюдению, так же как и D-линии Na (589 нм) при СЛ водных растворов NaCl.

В спектре рис. 1 также наблюдаются слабые линии иона CaII при 393 и 397 нм. Впервые эти линии были зарегистрированы для водного раствора хлорида кальция в [10] для частоты УЗ 500 кГц. Отсутствие данных линий в спектре для частоты 16 кГц авторы связали с их низкой яркостью при СЛ и близостью к максимуму континуума СЛ. Также слабые линии CaII наблюдали авторы [12] для $CaSO_4$ в серной кислоте, которая дает яркую СЛ благодаря низкому давлению насыщенного пара. На рис. 2 показаны фрагмент спектра СЛ того же раствора, измеренный с разрешением 0.6 нм, и спектр излучения Солнца (неба), измеренный с разрешением 0.3 нм на том же спектрометре. Спектр СЛ на рис. 2 нормирован на длину волны 423 нм. Спектр Солнца для наглядности модифицирован по формуле $J = \log(J_0/2) + 1.5$, где J, J_0 – расчетная и измеренная интенсивность, соответственно. В спектре Солнца наблюдаются яркие линии CaII и слабая линия CaI. Редуцированная ширина (яркость) линий в спектре Солнца, согласно [13], составляет для CaI при 422.7 нм 342, CaII при 393.4 нм 4874, CaII при 396.8 нм 3435. Очевидно, условия излучения в случае Солнца существенно отличаются от СЛ: в частности, давление в фотосфере ~0.1 атм, тогда как в сжимающемся пузыре достигает сотен атм. Линии в спектре СЛ сдвинуты в красную область и уширены относительно солнечных вследствие высокой плотности излучающей среды при СЛ. Отметим, что энергия возбуждения ионных линий сравнима с величиной для CaI при 423 нм (таблица 1).

Наблюдение ионных линий в спектрах СЛ подтверждает наличие низкотемпературной плазмы в пузырьках. Степень ионизации Ca в пузырьках (долю ионов) X_b можно грубо оценить, сравнивая яркости атомных и ионных линий в спектрах СЛ и Солнца (рис. 2). К сожалению, мы не нашли данных для Ca, но, если учесть степень ионизации для водорода в фотосфере Солнца 10^{-4},

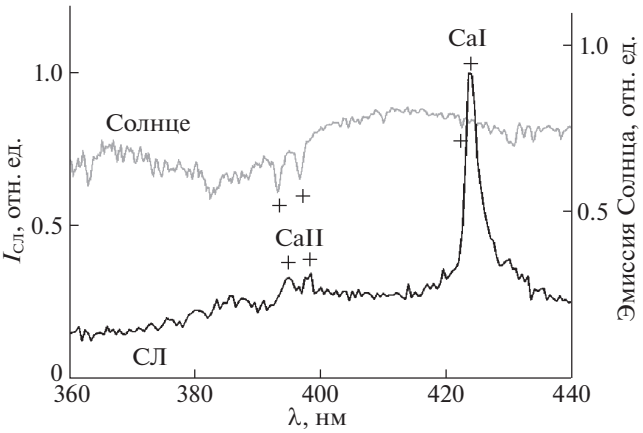

Рис. 2. Нормированный спектр СЛ водного раствора 2 М $CaCl_2$, разрешение 0.6 нм, и модифицированный спектр излучения Солнца, разрешение 0.3 нм.

а также энергии ионизации атомов Ca 6.1 эВ и H 13.6 эВ, очевидно, что степень ионизации Ca в фотосфере X_s будет многократно больше. Положим, что $X_s = 10\%$. Из соотношения $X_b/X_s = (I_{bi}/I_{bn})/(I_{si}/I_{sn}) \approx 1/200$, где I – яркость спектральных линий, индексы b, s, i, n относятся к пузырькам, Солнцу, ионам, нейтральным атомам, соответственно. Получаем $X_b = 0.05\%$.

В спектре рис. 1 наблюдаются две яркие полосы при 556 и 620 нм, принадлежащие радикалу CaOH (таблица 1) [14–16]. В спектрах СЛ эти молекулярные полосы наблюдались в [10, 12]. В [10] дан предполагаемый механизм излучения. В широкую полосу при 620 нм вероятно вносят вклад группы линий нейтрального атома Ca при 615 и 645 нм.

Кроме перечисленных в спектре рис. 1 есть две линии неизвестного происхождения при 338 и 388 нм, в других источниках положение этих линий может отличаться на несколько нм. Линии очевидно не связаны с кальцием, поскольку мы наблюдали их, к примеру, в концентрированных растворах солей Li, Na, Mg. Линии были отмечены в спектрах многопузырьковой СЛ [9, 17] и в режиме стабильной СЛ одиночного пузырька [18]. В [17] они наблюдались в спектрах воды в аргоне на высокой частоте УЗ и при низкой температуре раствора, что авторы связали с низким давлением насыщенных паров в пузырьках при данных условиях. В [18] для воды в атмосфере He, Ar, Xe пик при 337 нм авторы отнесли, предположительно, к $0 \rightarrow 1$ переходу радикала $OH^*(^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Pi)$, отметив, что этот пик демонстрирует иное, чем $0 \rightarrow 0$ переход (~310 нм), поведение. А именно, наблюдается не всегда, не растет с атомным весом насыщающего инертного газа и максимален в He. Оба пика, при 337 и 310 нм, вырастали при снижении температуры раствора. Также на низкой температуре в спектрах [18] появлялся пик в области 386 нм, источник которого авторы назвали “неизвестным”. В [9], в спектрах СЛ одиночного пузырька в воде и в 0.5 M NaCl в атмосфере Ar, авторы, кроме полос $OH^*(^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Pi)$ при 280 нм ($1 \rightarrow 0$ переход) и 310 нм, наблюдали пики при 336 и 385 нм, последний только в растворе NaCl. Происхождение пиков авторы назвали непонятным, отметив, что их положение совпадает с наблюдениями в [18]. Пик 336 нм исчезал при тщательной дегазации перед введением в раствор Ar, из-за чего авторы предположили, что эта полоса – влияние следов воздуха. В работе [19] по спектрам СЛ водного раствора NH_3 пик 337 нм был связан с переходом $NH^*(^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma^-)$.

Влияние концентрации соли на спектр СЛ водного раствора $CaCl_2$. Яркость и структура спектра СЛ водного раствора $CaCl_2$ изменялись с концентрацией соли (рис. 3, 4). Спектры на рис. 3 нормированы на интенсивность вблизи 400 нм (максимум континуума СЛ) и сдвинуты по шкале интенсивности относительно друг друга для наглядности. Зависимость яркости континуума и отдельных линий спектра от концентрации показана на рис. 4. Яркость линий вычисляли по экспериментальным спектрам, скорректированным на спектральную чувствительность системы ФЭУ-решетка. Для этого из среднего по четырем точкам сигнала (охватывают отрезок 6 нм, шаг сканирования 2 нм) вычитали средний фон по четырем точкам, взятым за краями данной линии. Яркость континуума рассчитывали как среднее значение сигнала по восьми точкам в диапазоне 394–408 нм.

Во всем диапазоне концентраций (кроме последней точки 5 M) континуум растет. В районе 4.5 M яркость СЛ проходит через максимум и резко спадает. Растворимость соли при 10°C порядка 5 молей на литр раствора (или 5.8 молей на литр воды, при 0°C 5.36 молей на литр воды), т.е. точка “поворота” кривой находится вблизи концентрации насыщения. Такой вид зависимости можно объяснить следующими процессами.

Рост интенсивности континуума, очевидно, связан с увеличением температуры кавитации, т.е. с более эффективным коллапсом и/или увеличением количества кавитационных пузырьков. Первый фактор существенен для состава спектрального распределения, второй – для общей яркости свечения. Из множества параметров, влияющих на динамику кавитации, а, следовательно, на оптические спектры СЛ, мы выделяем три, которые, по нашему мнению, объясняют наблюдаемые изменения в спектрах при увеличении концентрации соли. Снижение давления насыщенного пара – линейная зависимость от концентрации, примерно вдвое по сравнению с водой для концентрации насыщения (при 0°C 6.05 мбар – вода, 3.03 мбар – 2 M $CaCl_2$, перерасчет по данным [20]). Вода является эффективным тушителем многих возбужденных состояний, особенно молекул воды (“резонансное” тушение [17]). Однако более существенным фактором, похоже, является снижение растворимости газа, которая спадает по экспоненциальному закону при росте концентрации (закон Сеченова), т.е. более стремительно, чем давление насыщенных паров. Третий, на наш взгляд, очень важный фактор – резкое уменьшение размеров кавитационных пузырьков одновременно с сужением диапазона их размеров. К примеру, для водных растворов NaCl в аргоне и частоты УЗ 335 кГц, размеры пузырьков изменялись как: 0 M –2.5–4.5 мкм, “плоское” распределение; 2 M – 1.8–2.2 мкм, выраженный пик на 2 мкм; 5 M – ~0.2 мкм, острый пик [21].

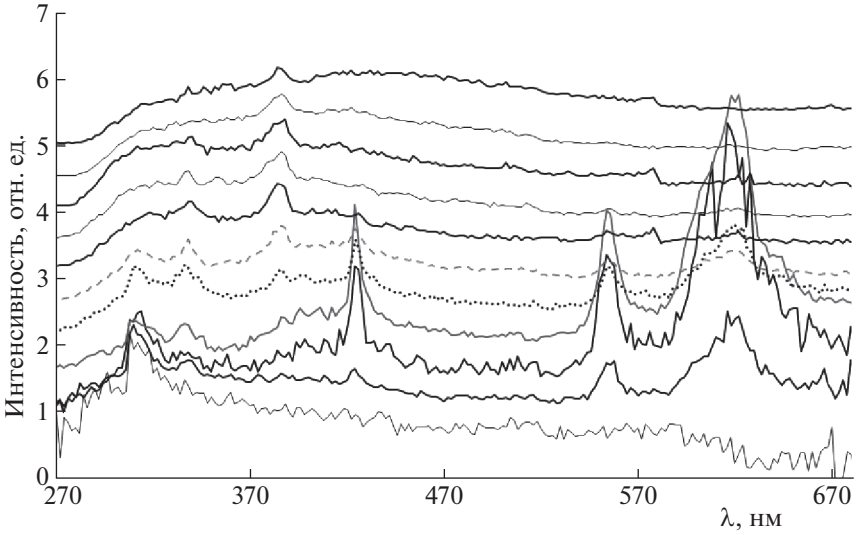

Рис. 3. Спектры СЛ водного раствора $CaCl_2$ различных концентраций со спектральной коррекцией, нормированные на интенсивность континуума около 400 нм, сдвинутые относительно друг друга по шкале интенсивности для наглядности. Концентрации растворов 0–5 М, шаг 0.5 М, снизу вверх.

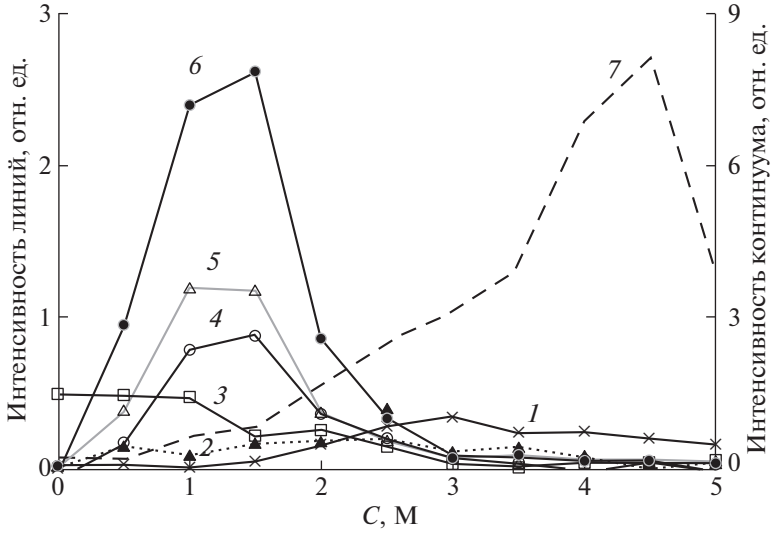

Рис. 4. Интенсивность линий относительно континуума в спектрах СЛ водного раствора $CaCl_2$ в зависимости от концентрации соли: 388 нм (*1*), 338 нм (*2*), OH, 310 нм (*3*); CaI, 423 нм (*4*); CaI, 556 нм (*5*); CaI, 620 нм (*6*). Интенсивность континуума СЛ (*7*).

Таким образом, повышение концентрации соли в растворе приводит к снижению давления пара $p_п$ в пузырьке и к еще более стремительному уменьшению давления газа $p_г$, т.е. соотношение $p_п/p_г$ повышается. Увеличение $p_п/p_г$ тем более очевидно, если учесть, что при изотермическом расширении диффузией газа обычно пренебрегают (при инерционном взрывном коллапсе) и $p_г$ уменьшается, как куб радиуса, а давление пара остается примерно равным давлению насыщенных паров (~0.012 атм при 10°C). Т.е. при низкой концентрации соли пузырьки относительно крупные, относительно “паровые”, с развитой поверхностной нестабильностью, подверженные нестабильным пульсациям и взрывному коллапсу. Повышение отношения $p_п/p_г$ обеспечивает большую температуру кавитации за счет интенсивного коллапса, и, соответственно, рост интенсивности и СЛ в целом, и отдельных линий и полос. Такие пузырьки сейчас называют “сонохимическими”. Таким образом, независимо от механизма попадания металла в зону излучения (излучение из пузырька при попадании внутрь с

нанокаплями в результате развития поверхностной нестабильности и/или излучение из приграничного слоя [3, 7]), увеличение концентрации соли приводит к росту линий металла в спектре.

Однако резкое уменьшение размеров пузырьков на высоких концентрациях изменит ситуацию: пузырьки из более "паровых" станут более "газовыми". При малых радиусах R давление газа внутри пузырька определяется лапласовым давлением, что следует из условия равновесия пузырька в жидкости: $p_0 + 2\sigma/R = p_п + p_г$. Здесь p_0 – статическое давление, σ – поверхностное натяжение. Для воды при 10°C $\sigma \approx 0.074$ Н/м (для солевых растворов незначительно выше, к примеру, для 6 M NaCl при 20°C ~0.083 Н/м против ~0.073 Н/м для воды [22]). Простые расчеты дают, что для R пузырька 4, 2, 0.2 мкм $p_г$ составит примерно 1.4, 1.7, 8.4 атм соответственно. Таким образом, в концентрированных растворах кавитационное облако состоит из мелких пузырьков примерно одного размера, относительно "газовых", со стабильной поверхностью, подверженных длительным пульсациям. Такие пузырьки будут излучать в основном континуум ("сонолюминесцентные" пузырьки). Общий объем пузырьков снижается [21], однако, если учитывать, что объем каждого уменьшается как куб радиуса, их количество будет расти. На концентрациях, близких к насыщению, перечисленные процессы приведут уже к снижению количества пузырьков и подавлению СЛ.

Снижение яркости СЛ после определенных концентраций соли связывают с вязкостью. Вязкость 4 M раствора хлорида кальция превышает примерно втрое вязкость воды (0.62 мПа с против 2.1 мПа с для 10°C [22]). На наш взгляд, вязкость является менее существенным фактором, чем уменьшение размеров пузырьков и снижение растворимости газа. В [23] для водных растворов ряда солей, в том числе NaCl, KCl, $MgCl_2$, хоть и в отличных от наших условий (импульсный УЗ высокой частоты, насыщение воздухом), экспериментально показана хорошая корреляция между кривыми "интенсивность СЛ–концентрация соли" и "интенсивность СЛ–растворимость кислорода".

И, наконец, падение интенсивности СЛ на пределе растворимости соли может быть связано с локальной кристаллизацией соли, что также будет подавлять кавитацию.

Поведение отдельных линий в спектрах СЛ растворов различной концентрации. Как видно из рис. 4, при повышении концентрации соли в растворе континуум и линии демонстрируют различное поведение.

Атомарные и молекулярные линии Ca появляются на низких концентрациях, растут примерно до 1.5 M, спадают и практически не наблюдаются при $[CaCl_2] > 3.5$ M, в то время как континуум СЛ продолжает свой рост. Наиболее интенсивно растет линия при 423 нм с наименьшей энергией возбуждения. Примерно в том же диапазоне наблюдаются слабые ионные линии Ca. Вероятной причиной исчезновения линий является уменьшение количества Ca в зоне излучения, что поддерживает "нанокапельный" механизм попадания соли в пузырек [3]. Мелкие стабильно пульсирующие пузырьки не способствуют такому механизму. Соответственно, хотя континуум будет расти, линии металла будут исчезать. Эффективный симметричный коллапс рассматривают как вероятную причину яркого свечения стабильной СЛ одиночного пузырька и отсутствия в его спектре линий или полос [24].

Линия радикала OH* при 310 нм спадает после концентрации 1 M и не видна на фоне континуума после ~3 M. Ее спад, вероятно, связан с первоначальным увеличением $p_п/p_г$ в пузырьке, т.к. молекулы воды являются эффективным тушителем возбужденного $OH^*(^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Pi)$ [17]. Есть также мнение, что пузырьки, дающие континуум, не излучают линий в результате гашения возбужденных состояний горячими частицами плазмы [9].

Линии неизвестной природы при 338 и 388 нм широкие, вероятно молекулярные (таблица 1, отмечены знаком "?"). Линия 338 нм, как уже отмечено, возможно, возникает вследствие 0→1-перехода радикала $OH^*(^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Pi)$. Как видно из рис. 4, линия заметна, начиная с концентрации ~1.5 M, имеет меньшую интенсивность по сравнению с линией при 310 нм и исчезает после 4 M вместе со спадом континуума. Если предположить, что соотношение интенсивности полос $OH^*(^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Pi)$ в спектрах СЛ при 280 (здесь не наблюдалась), 310, 340 нм ($1 \rightarrow 0$, $0 \rightarrow 0$, $0 \rightarrow 1$-переходы [8]) характеризует температуру в пузырьке, то появление линии при 338 нм, возможно, связано с ростом температуры, а ее исчезновение на концентрации, когда начинается спад интенсивности континуума, с ее уменьшением. Отметим, что яркость $0 \rightarrow$ $\rightarrow 1$-перехода радикала $OH^*(^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Pi)$ в десятки раз меньше яркости $0 \rightarrow 0$ перехода. Также, при высоких плотностях внутри пузырька возможно образование эксимерных молекул типа Ar·HO*, который дает излучение при ~340 нм [2].

Линия при 388 нм, как видно из рис. 4, становится наблюдаемой позже всех, при концентрации ~2 M, показывает незначительный рост и незначительный спад, оставаясь хорошо заметной в спектре до 5 M, когда наблюдается заметный спад континуума. Как отмечалось, в [17] полоса в районе 380 нм наблюдалась для воды в аргоне на высоких частотах УЗ и при низких температурах раствора, т.е. в пузырьках с относительно низким содержанием пара – "эффективного" тушителя возбужденных состояний воды. Поскольку повы-

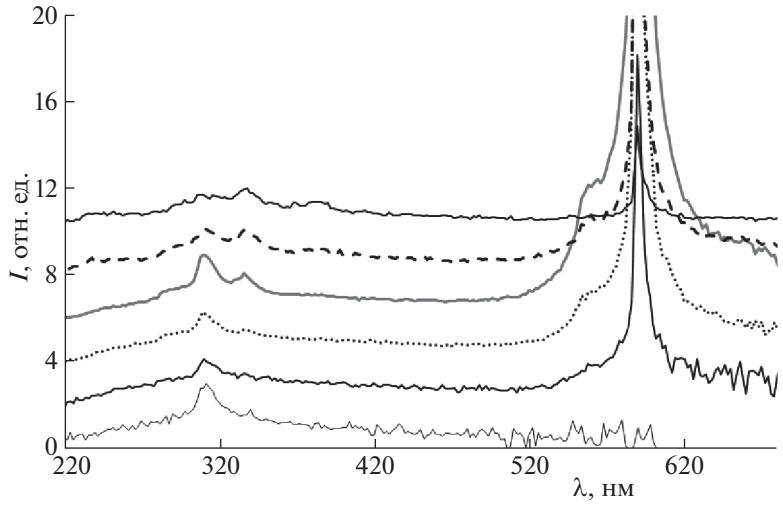

Рис. 5. Спектры СЛ водного раствора NaCl различных концентраций со спектральной коррекцией, нормированные на интенсивность континуума около 400 нм, сдвинутые относительно друг друга по шкале интенсивности для наглядности. Концентрации растворов 0–5 М, шаг 1 М, снизу вверх.

шение концентрации также снижает содержание пара в пузырьке, линия, возможно, связана с водой и/или продуктами ее диссоциации, возможно, является рекомбинационным свечением, однако ее природа, как и природа линии при 338 нм, остается непонятной.

В конце заметим, как известно из спектроскопии, каждая атомная и молекулярная линия излучается в своем собственном, оптимальном для нее, интервале условий. Это также может объяснить появление и исчезновение линий в спектре.

СЛ водного раствора NaCl. При повышении концентрации соли спектры СЛ водного раствора NaCl претерпевают изменения, аналогичные описанным для водных растворов $CaCl_2$ (рис. 5). В спектре присутствует одна линия металла – дублет Na при 590 нм, которая, подобно линии Ca при 423 нм, демонстрирует интенсивный рост с концентрацией, переходящий в спад после концентрации 3 М (рис. 6). Линия Na имеет более низкую энергию возбуждения и большую табличную яркость по сравнению с линиями Ca (таблица 1). На рис. 5 шкала интенсивности ограничена, чтобы показать другие линии. На рис. 6 интенсивность линии Na уменьшена в 200 раз. Линии при 338 и 388 нм неизвестной природы проявляют те же тенденции, что и в спектрах Ca. Линия при 338 нм появляется при значениях концентрации ~2 М, испытывает незначительный рост и незначительный спад после 4 М. Линия при 388 нм появляется и растет при концентрациях выше 3 М.

Континуум растет во всем исследуемом диапазоне концентраций (рис. 6). Растворимость NaCl при 10°C ~6 М. Вероятно, мы не достигли концентрации насыщения для данного раствора.

Кроме перечисленных результатов, с целью оценить температуру в кавитационном пузырьке мы использовали заполнение экспериментальных спектров кривой излучения черного тела. Из спектров удалялись отдельные линии, оценка производилась по форме континуума. Мы получили температуру 8000 ± 1500 K, не коррелирующую с концентрацией и типом соли. Это подтверждает принятое мнение, что модель черного тела не применима к СЛ, так как механизмы излучения иные. При определенных экспериментальных условиях в спектрах СЛ $CaCl_2$ мы наблюдали слабые атомные линии 430 и 445 нм, что позволило методом Орнштейна грубо оценить температуру ~1200 K, которая относится к высвечиванию Ca.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основным результатом работы является то, что в спектрах СЛ водных растворов $CaCl_2$ и NaCl линии, связанные с металлами, наблюдаются для средних концентраций соли, достигая максимальной интенсивности в 2–3 М растворах. Появление и рост линий, очевидно, связан с увеличением количества соли и ростом температуры кавитации. Причиной исчезновения линий, на наш взгляд, является изменение характера популяции кавитационных пузырьков. На низких концентрациях пузырьки относительно крупные, относительно “паровые”, с развитой поверхностной нестабильностью, что способствует попаданию металла в пузырек с нанокаплями раствора. Это пузырьки инерционные, подверженные взрывному коллапсу, излучающие и континуум и линии. На высоких концентрациях облако состоит из мелких пузырьков примерно одного разме-

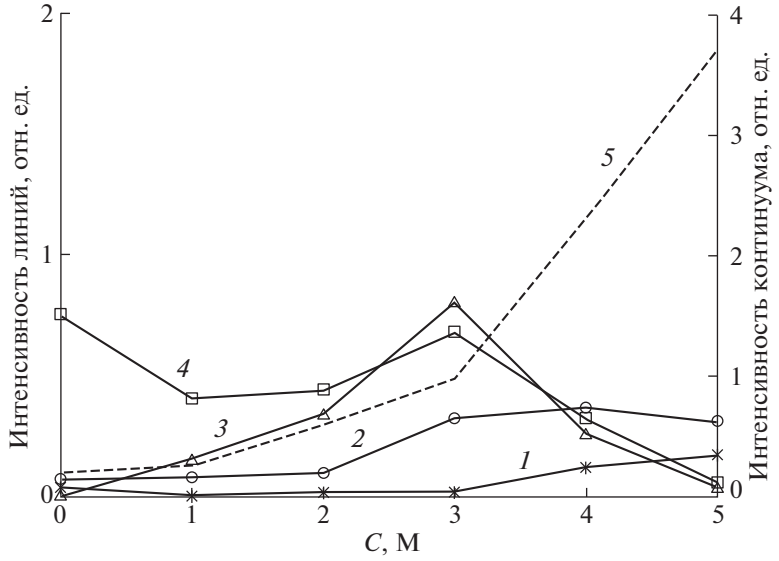

Рис. 6. Интенсивность линий относительно континуума в спектрах СЛ водного раствора NaCl в зависимости от концентрации соли: 388 нм (*1*); 338 нм (*2*); NaI, 589 нм (*3*); OH, 310 нм (*4*). Интенсивность континуума (*5*).

ра со стабильной поверхностью, подверженных многократным пульсациям. Это пузырьки неинерционные, излучающие континуум. Основным фактором здесь является снижение растворимости газа, что приводит, в конце концов, к подавлению СЛ в целом. Приведенное объяснение поддерживает нанокапельный механизм попадания металлов в пузырек с последующим возбуждением и излучением. Если допустить излучение из перегретого пограничного слоя раствор/пузырек, исчезновение линий возможно связано с усиленным гашением горячими частицами плазмы. Этим можно объяснить и спад в интенсивности других линий в спектрах.

Работа выполнена в рамках госзадания, регистрационный номер: АААА-А20-120021990003-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Young F.R.* Sonoluminescence / CRC Press: New York. 2005. 250 p.
2. *Диденко Ю.Т., Пугач С.П., Гордейчук Т.В.* // Опт. и спектр. 1996. Т. 80. № 6. С. 913.
3. *Suslick K.S., Eddingsaas N.C., Flannigan D.J. et al.* // Ultrason. Sonochem. 2011. V. 18. P. 842. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.12.012
4. *McNamara III W.B., Didenko Y.T., Suslick K.S.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. № 30. P. 7303 https://doi.org/10.1021/jp034236b
5. *Gompf B., Gunther R., Nick G., Pecha R., Eisenmenger W.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. P. 1405. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.1405
6. *Гордейчук Т.В., Казачек М.В.* // Опт. и спектр. 2020. Т. 128. № 10. С. 1492. https://doi.org/10.21883/OS.2020.10.50020.169-20
7. *Гордейчук Т.В., Казачек М.В.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 5. С. 793. https://doi.org/10.1134/S004445371905011X
8. *Sehgal C., Sutherland R.G., Verrall R.E.* // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. P. 388. https://doi.org/10.1021/j100441a009
9. *Schneider J., Pflieger R., Nikitenko et al.* // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. P. 136. https://doi.org/10.1021/jp1083339
10. *Taylor K.J., Jarman P.D.* // Aust. J. Phys. 1970. V. 23. P. 319.
11. *Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М. и др.* Таблицы спектральных линий. Изд. 4. М.: Наука, 1977. 798 с.
12. *Hatanaka Sh., Suslick K.S.* // in Proc. Mtgs. Acoust. 2019. V. 38. P. 045029. Publ. by ASA. https://doi.org/10.1121/2.0001173
13. *Moore Ch.E., Minnaert M.G.J., Houtgast J.* The solar spectrum 2935 Å to 8770 Å : second revision of rowland's preliminary table of solar spectrum wavelength. National Bureau of Standards. Washington. 1966. 388 p. https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc13249/m1/4/.
14. *Gaydon A.G.* / Proceedins of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. 1955. V. 231. № 1187. P. 437. https://www.jstor.org/stable/99798.
15. *Taylor C.M., Chaudhuri R.K., Freed K.F.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 044317. https://doi.org/10.1063/1.1834511

16. *Theodorakopoulos G., Petsalakis I.D.* // Ibid. 2002. V. 117. P. 4810. https://doi.org/10.1063/1.1497680
17. *Диденко Ю.Т., Настич Д.Н., Пугач С.П. и др.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 11. С. 2080.
18. *Young J.B., Nelson J.A., Kang W.* // PRL. 2001. V. 86. № 12. P. 2673. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.2673
19. *Pflieger R., Ouerhani T., Belmonte Th., Nikitenko S.I.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 26272. https://doi.org/10.1039/c7cp04813k
20. *Washburn E.W.* (Ed.). International Critical Tables of Numerical Data. Physics, Chemistry and Technology. McGraw-Hill, New York. 1928.
21. *Pflieger R., Lee J., Nikitenko S.I., Ashokkumar M.* // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. P. 12682. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.5b08723
22. *Чубик И.А., Маслов А.М.* Справочник по теплофизическим характеристикам пищевых продуктов и полуфабрикатов. М.: Пищевая промышленность, 1970. 261 с.
23. *Wall M., Ashokkumar M., Tronson R., Grieser F.* // Ultrason. Sonochem. 1999. V. 6. P. 7. https://doi.org/10.1016/S1350-4177(98)00037-6
24. *Didenko Y.T., Gordeychuk T.V.* // PRL. 2000. V. 84. № 24. P. 5640. . https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.5640