

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МЕТАЛЛОВ В КАВИТАЦИОННОМ ОБЛАКЕ РАСТВОРОВ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СОЛЕЙ НАТРИЯ И КАЛЬЦИЯ

Гордейчук Т.В., Казачек М.В.

*Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева, г. Владивосток
tanya@poi.dvo.ru*

В концентрированных водных растворах CaCl_2 и NaCl , насыщенных аргоном, в ультразвуковом поле наблюдается яркое свечение, даваемое как континуумом солюминесценции, так и излучением нейтральных атомов Na и Ca. Наблюдения и спектры солюминесценции показывают, что для случая CaCl_2 , излучение и континуума, и металла происходит в стримерах вдали от торца излучателя ультразвука.

Многопузырьковая солюминесценция (СЛ) - слабое свечение жидкостей, наблюдать которое невооруженным глазом можно лишь при определенных экспериментальных условиях. Концентрированные водные растворы хлоридов Na и Ca, обеспечивают такие условия, давая достаточно интенсивную линию металла в спектре. Фотографии светящейся кавитационной области в растворах, содержащих ионы Na, подкрепленные оптическими спектрами, были опубликованы в ряде работ ранее. На низких частотах ультразвука (УЗ) 20-30 кГц структура светящейся области имеет вид факела с голубым свечением у поверхности торца УЗ преобразователя. На конце факела наблюдаются тонкие динамичные нити – стримеры – с оранжевым свечением. Параллельное изменение оптических спектров подтверждает пространственное разделение светящихся зон. Голубое свечение дает континуум СЛ - высокоэнергетические процессы вплоть до ионизации. Оранжевые стримеры возникают в области с низкой плотностью УЗ энергии и где условия подходят для излучения Na. Фотографий СЛ раствора CaCl_2 были опубликованы нами впервые [1]. Ca имеет иную электронную структуру, чем Na, иной энергетический спектр и может иметь иные механизмы возбуждения, хотя и для Na они до сих пор неясны. Действительно, мы наблюдаем иную структуру светящейся области.

Детальное описание методики и экспериментальной установки для измерения спектров СЛ приводилось многократно [2]. Схема части экс-

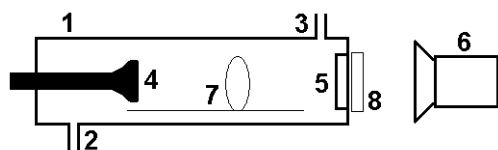


Рис. 1. Схема установки. 1- УЗ ячейка; 2,3-вход и выход раствора; 4-торец УЗ излучателя; 5-кварцевое окно; 6-фотоаппарат или спектрометр; 7-съёмная заслонка; 8-съёмное кварцевое матовое стекло. Спектры измеряли в ближнем и дальнем поле УЗ с помощью заслонки 7



Рис. 2. СЛ водного раствора 5М NaCl в ближнем УЗ поле. Экспозиция 8 сек

периментальной установки приведены на рис. 1. Частота УЗ 20 кГц. Водные растворы соли насыщали аргоном.

В растворе NaCl при концентрации 3М и выше СЛ в ближнем УЗ поле наблюдалась невооруженным глазом (рис. 2).

Оранжевое пятно – зона излучения Na на конце факела. Позиционирование съёмки позволяет оценить пространственное расположение пятна (~5 мм от окна). Вблизи торца излучателя наблюдалось голубоватое свечение континуума (на фотографии не видно). На рис. 3 представлены фотография и спектр СЛ раствора 2М NaCl в дальнем УЗ поле. Визуаль-

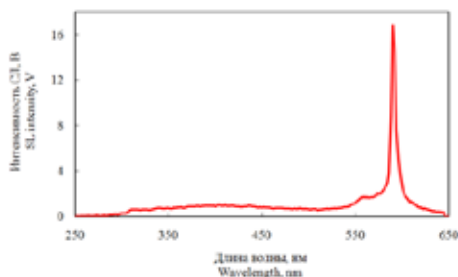


Рис. 3. СЛ водного раствора 2М NaCl в дальнем УЗ поле. W=20 Вт. Экспозиция 8 сек

но наблюдалось очень слабое голубое свечение в объёме ячейки и вблизи торца излучателя, и подвижные стримеры оранжевого цвета в центре ячейки ближе к кварцевому окну.

Все наблюдения СЛ раствора CaCl_2 проводились в дальнем УЗ поле. При концентрации 3М CaCl_2 и выше СЛ наблюдалась невооруженным глазом. Структура светящейся области отличалась от случая Na и имела вид быстроперемещающихся ломаных стримеров из светящихся пузырьков. Они могли располагаться вдоль (рис. 4) или поперёк оси ячейки (рис. 5). Стримеры выглядели как дуги и струи из скачущих точек. Цвет стримеров голубой, что соответствует свечению континуума. Время от времени на концах струй возникали яркие красные точки, что соответствует свечению Ca (рис. 6). Проточность кюветы не влияла на долговременную стабильность картины СЛ в целом.

Спектр СЛ водного раствора CaCl_2 содержит достаточно гладкий континуум и полосу радикала OH 310 нм, характерные для всех водных

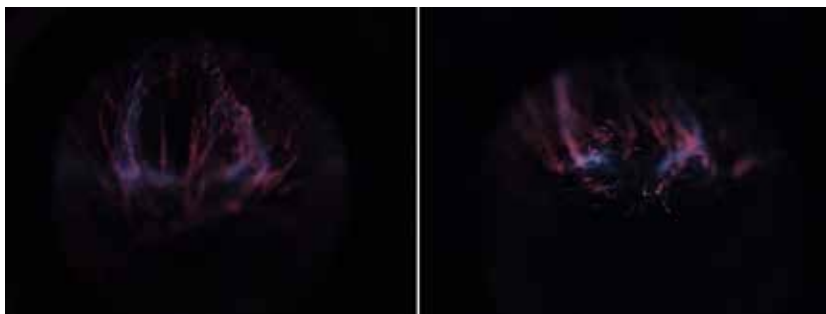


Рис. 4. Фотографии СЛ водного раствора 5М CaCl_2 . $W=20$ Вт. Экспозиция 1 сек. Слева - фокус вблизи окна ячейки, справа - вблизи торца излучателя. Видны продольные стримеры

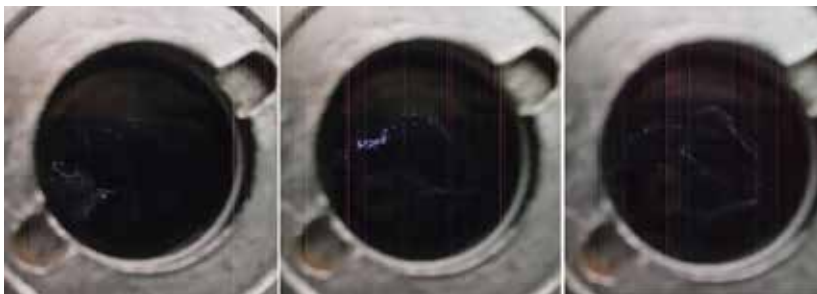


Рис. 5. Фотографии СЛ водного раствора 4М CaCl_2 . Экспозиция 1/7 сек. Фокус приблизительно 50 мм от окна в глубину. Видны быстро меняющиеся стримеры в виде поперечных струй. Вертикальные полосы - цифровой дефект съёмки



Рис. 6. Фотографии СЛ водного раствора 5М CaCl₂. Экспозиция 1/7 сек. Фокус а) окно б) ~10 мм от окна в) ~20 мм от окна г) ~50 мм от окна вглубь. Использована заслонка, которая видна как мутный желтоватый овал в глубине. Видны 3-4 соединяющихся голубых стримера и яркий красный хвост, направленный к окну

растворов, а также, кроме неизвестных линий, выраженную атомную линию ~423 нм и молекулярные полосы излучения CaOH 554 и 618 нм [3] (рис. 7). Спектры СЛ, полученные методом сканирования, часто зашумлены вследствие быстрых изменений яркости и быстрого движения светящихся пузырьков поперёк апертуры. Применение матового кварцевого стекла перед щелью спектрометра позволяет «усреднить» угловое движение пузырьков. Оказалось, что суммарная освещенность от них достаточно постоянна. Это позволило получить гладкие спектры СЛ от быстроменяющихся стримеров.

Для измерения спектров в дальней УЗ области оптическую заслонку (рис. 1), которая практически не влияла на картину СЛ, что видно по расположению и цвету пузырьков из сравнения фотографий без заслонки (рис. 5) и с заслонкой (рис. 6). Фокус на рис. 5 показывает, что стримеры расположены на глубине ~ 50 мм, на рисунке 6 – от 10 до 50 мм, а на рис. 4 – по всей длине ячейки. Из этого можно сделать вывод, что и континуум, и Ca излучаются в объёме жидкости, а не вблизи УЗ излучателя. При СЛ NaCl типичной являлась картина разделения голубого свечения у торца и оранжевых стримеров. Спектральный состав СЛ CaCl₂ не изменяется

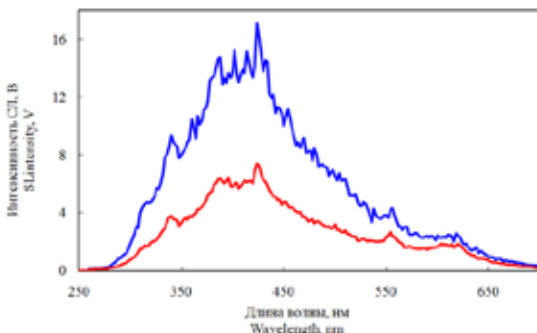
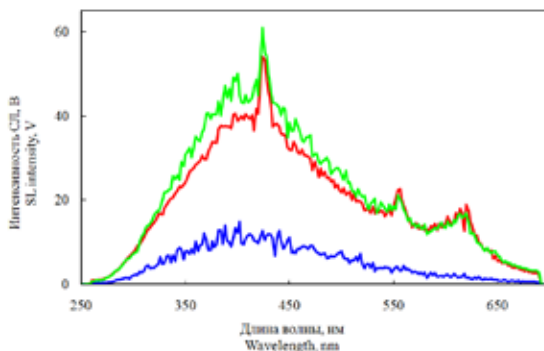


Рис. 7. Спектры СЛ водного раствора 2М CaCl₂, измеренные без матового стекла (синяя линия) и с матовым стеклом (красная линия). Очевиден сглаживающий эффект при сканировании движущихся пузырьков. Потеря интенсивности на матовом стекле ~ 50%

Рис. 8. Спектры СЛ водного раствора 5М CaCl₂, с использованием матового стекла. Торце УЗ излучателя открыт (красная линия) и заслонен заслонкой (зелёная линия). Спектр в режиме СЛ без красных пузырьков (синяя линия)



при введении заслонки (рис. 8). Это также указывает, что и континуум, и излучение Ca формируются в подвижных стримерах вдали от УЗ излучателя. На рис. 8 показан спектр СЛ при импульсном режиме УЗ (1 сек/1 сек) (синяя линия). Режим понижает яркость континуума, при этом не наблюдается ни красных пузырьков, ни линий Ca в спектре. Подобный спектр без линий Ca соответствует рис. 4 и рис. 5.

Как следует из наблюдений, в водном растворе CaCl₂ излучение и континуума, и металла происходит из стримеров, удалённых от торца ультразвукового излучателя, тогда как в случае NaCl свечение континуума наблюдается вблизи торца излучателя, а Na в стримерах. В случае CaCl₂ излучение около торца незначительно. Излучение кальция, атомная (423 нм) и молекулярные (CaOH 554 и 618 нм) линии, может наблюдаться не по всей длине стримеров, а только на их дальних от торца концах, где образуются компактные области из нескольких ярких пляшущих пузырьков красного цвета.

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

Литература

1. Гордейчук Т.В., Казачек М.В. Яркая сонолюминесценция металлов в концентрированных водных растворах хлоридов Ca и Na // Фотоника. 2021. Т. 15. № 8. С. 666. DOI:10.22184/1993-7296.FRos.2021.15.8.666.673
2. Гордейчук Т.В., Казачек М.В. Время-коррелированный счет фотонов для оценки длительности всплесков Na и континуума в спектрах многопузырьковой сонолюминесценции // Опт. и спектр. 2020. Т. 128. № 10. С. 1492. doi 10.21883/OS.2020.10.50020.169-20
3. Гордейчук Т.В., Казачек М.В. Сонолюминесценция водных растворов CaCl₂ и NaCl: эффект концентрации // ЖФХ. 2023. Т. 97. № 5. С. 653. DOI: 10.31857/S0044453723050102