## 03;07;08

# Люминесценция атома Na в водном растворе при сонолизе в режиме одиночного движущегося пузырька

### © Г.Л. Шарипов, А.М. Абдрахманов, Б.М. Гареев

Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа E-mail:glus@anrb.ru

#### Поступило в Редакцию 19 июля 2011 г.

Зарегистрирована линия Na 589 nm при однопузырьковой сонолюминесценции в режиме движущегося пузырька в водных растворах NaCl при концентрациях 2.5–6 mol/l. Свечение в газовой фазе вызвано попаданием соли внутрь пузырька с последующим переходом атома Na в возбужденное состояние. Факторами, способствующими сонолюминесценции металла в растворе нелетучей соли, являются насыщение аргоном и низкая температура раствора ( $-10-15^{\circ}$ C). Полученные результаты доказывают справедливость модели инжекции микрокапель, объясняющей попадание металла в пузырек, возбуждение и люминесценцию при однопузырьковом сонолизе как следствие деформации пузырька при движениях.

Однопузырьковая сонолюминесценция (ОПСЛ) — вспышки света, возникающие при быстрых сжатиях газового пузырька в жидкостях. В чистой воде такой пузырек, совершающий колебания в ультразвуковом поле, практически неподвижен. Однако в ряде других жидкостей и в водных растворах пузырек может совершать хаотические движения. Данный тип ОПСЛ получил в литературе собственное название moving-SBSL (M-SBSL), т.е. ОПСЛ в режиме движения (ОПСЛ-РД). Такой режим описан для одиночного пузырька в некоторых органических жидкостях [1]. Характерен он и для растворов концентрированных неорганических кислот [2]. Согласно модели инжекции микрокапель [3], в связи с нарушениями симметрии при движениях пузырька внутрь пузырьков могут попадать даже нелетучие соединения, в частности неорганические соли металлов. Действительно, для растворов солей натрия в  $H_2SO_4$  и  $H_3PO_4$  зарегистрировано появление спектральной D-линии натрия при ОПСЛ-РД [2]. В то же время, если пузырек

40

остается неподвижным при колебаниях и сферически симметричным, свечение натрия не наблюдается [3]. Эти данные были истолкованы в пользу справедливости модели инжекции микрокапель. Однако, кроме описанного единичного эксперимента для концентрированных кислот, зарегистрировать линии атомов металлов при ОПСЛ в других случаях не удавалось. Например, в работе [4] изучено влияние концентрации соли и температуры жидкости на динамику движения и интенсивность ОПСЛ в водном растворе NaCl. Линия металла не была зафиксирована. Нами впервые получена ОПСЛ-РД для водных растворов NaCl с регистрацией линии металла.

Для получения ОПСЛ применяли экспериментальное оборудование, аналогичное описанному [5]. Использовали сферические колбы из стекла диаметром от 55 до 65 mm. Стоячая ультразвуковая волна возбуждалась кольцевыми пьезокерамическими преобразователями ЦТБС-8 фирмы "Элпа"  $20 \times 8 \times 4 \, \text{mm}$ , оппозитно приклеенными к стенкам колбы эпоксидным клеем. На преобразователи подавалось синусоидальное напряжение от генератора ГЗ-33. Для регистрации спектров ОПСЛ свечение пузырька, зависающего в центре колбы, фокусировалось на входную щель спектрофлуориметра Aminco-Bowman J4-8202. Фотографии траектории движения пузырька получали цифровым фотоаппаратом Nikon D3000. Для приготовления растворов использовалась бидистиллированная вода и NaCl квалификации "особо чистый". Растворы дополнительно очищались от примесей пропусканием через фильтр МФАС-Б-1 с размером пор 0.05 µm. Перед регистрацией спектров раствор в колбе дегазировали вакуумированием до 0.1 Torr и охлаждали до — 10-15°С. Насыщение раствора аргоном проводили барботированием в течение 30 min со скоростью подачи 10 ml/s при давлении 4 Torr. Пузырек воздуха запускали в колбу вместе с каплей воды, дабавляемой в раствор капилляром с расстояния 1.5-2 cm, в случае насыщения раствора аргоном пузырек возникал в центре колбы самопроизвольно.

Нами получены фотографии и спектры свечения движущегося одиночного пузырька в растворах NaCl при концентрациях 2-6 mol/l. На рис. 1, *а* приведена фотография типичной траектории движения пузырька в 5-молярном растворе NaCl, насыщенном аргоном. На снимке указан также характерный размер области движения пузырька по линии диаметра между пьезопреобразователями. Траектория движения окрашена в оранжевый цвет, в спектре свечения (рис. 1, *b*) четко видна



**Рис. 1.** *а* — фотография траектории движения оранжевого пузырька в насыщенном Ar растворе NaCl 5 mol/l при частоте 29.3 kHz, экспозиция 1/15 s,  $T = -15^{\circ}$ C. *b* — спектр данной ОПСЛ-РД.

интенсивная линия излучения Na 589 nm, обеспечивающая данную окраску. Этот факт доказывает возможность попадания микрокапель раствора, содержащих NaCl, внутрь пузырька с последующим образо-



**Рис. 2.** Зависимость интенсивности линии натрия от концентрации NaCl в растворах, насыщенных аргоном при  $T = 0^{\circ}$  C.

ванием возбужденного атома натрия и излучением света из газовой фазы пузырька. Линия Na появляется не всегда, а при определенных условиях. Анализ спектров и интенсивности свечения показал, что одним из основных условий попадания металла в пузырек и его свечения является достаточная концентрация соли (C > 2 mol/l). На рис. 2 приведена зависимость интенсивности линии Na от концентрации раствора. Линия натрия регистрируется начиная примерно с концентрации 2.5 mol/l. Максимум свечения является также низкая температура раствора от -15 до 0°C. При температуре  $-15^{\circ}$ С пузырек окрашен только в оранжевый цвет, а при 0°С возможна реализация как оранжевой, так и синей (без линии натрия) окраски пузырька. С повышением температуры интенсивность линии Na снижается. Ре-



**Рис. 3.** a — фотография траектории движения синего пузырька в дегазированном растворе NaCl 5 mol/l при частоте 29.3 kHz, экспозиция 1/10 s,  $T = -12^{\circ}$ C. b — спектр данной ОПСЛ-РД.

шающим условием сонолюминесценции металла в пузырьке является насыщение раствора инертным газом. По нашим наблюдениям, именно при насыщении раствора газом (Ar) пузырек начинает двигаться с

резкими изменениями направления движения, по ломаной траектории, хорошо заметной на рис. 1, а. Это, скорее всего, и способствует попаданию микрокапель раствора, содержащих соль металла, внутрь пузырька. С другой стороны, как ранее отмечали при наблюдениях многопузырьковой сонолюминесценции [6], присутствие инертного газа, вероятно, активирует свечение щелочного металла и внутри самого пузырька. Косвенно об этом свидетельствует образование эксиплекса Na · Ar, спектрально проявляющегося в виде коротковолнового сателлита линии натрия и на наших спектрах. При дегазации раствора пузырек обладает только синей окраской (рис. 3, а). В этом случае спектр ОПСЛ-РД не содержит линии излучения натрия, а изменения направления движения пузырька происходят более плавно. Оценки скорости движения пузырька, сделанные нами по измерениям длины отрезков траектории, зарегистрированных при экспозициях менее 1 ms в дегазированных или насыщенных аргоном растворах, привели в обоих случаях к близким значениям 40-60 mm/s.

Таким образом, зарегистрирована линия Na при ОПСЛ-РД. Наблюдение атомарной линии свидетельствует о том, что электронное возбуждение металла связано с процессами в горячем газовом ядре кавитационного пузырька. Полученный результат доказывает справедливость модели инжекции микрокапель, предложенной для объяснения электронного возбуждения и люминесценции атомов металлов при сонолизе водных растворов щелочногалоидных солей.

## Список литературы

- [1] Didenko Y., McNamara III W.B., Suslick K.S. // Nature. 2000.V. 407. P. 877-879.
- [2] Flannigan D.J., Suslick K.S. // Phys. Rev. Lett. 2007. PRL 99. P. 134301-134304.
- [3] Matula T.J., Roy R.A., Mourad P.D. et al. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 75. P. 2602– 2605.
- [4] Winiarczyk W., Musiol K. // Optics Communications. 1999. V. 172. P. 93-96.
- [5] Gaitan D.F., Atchley A.A., Lewia S.D. et al. // Phys. Rev. 1996. V. 54. P. 525-528.
- [6] Seghal C., Steer R.P., Sutherland R.G. et al. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 2242–2248.