

02;03;07;08

Оценка пикового давления кавитации по структуре *D*-линии Na в спектрах сонолюминесценции

© М.В. Казачек, Т.В. Гордейчук

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

Поступило в Редакцию 12 августа 2008 г.

Измерены спектры сонолюминесценции насыщенного аргоном водного раствора NaCl в области *D*-линии Na для частот ультразвука 22, 44 kHz, в диапазоне температуры раствора 5–20°C, при нормальном и повышенном гидростатическом давлении. На основе сравнительного анализа с данными других авторов установлено, что изменение интенсивности и структуры *D*-линии Na в спектрах сонолюминесценции вызвано увеличением интенсивности „красного сателлита“. По интенсивности красного сателлита оценено пиковое давление в кавитационных пузырьках 800–1200 atm, в зависимости от условий эксперимента.

PACS: 78.60.Mg, 33.70, 47.55.dd

Сонолюминесценция (СЛ), слабое свечение жидкостей в поле ультразвука, сопровождает явление кавитации и является следствием концентрации энергии звука в кавитационных пузырьках. Локальная концентрация энергии при этом увеличивается на 10–12 порядков. В простейшем теоретическом приближении (уравнение Рэлея) рост давления и температуры в коллапсирующем пузырьке неограничен. На практике давление ограничивается сопротивлением сжатию парогазового содержимого пузырька, а температура — протеканием эндотермических реакций [1]. Имеются экспериментальные оценки пиковых температуры и давления в кавитационных пузырьках для некоторых растворов: 3000–5000 К и 300–500 atm в силиконовом масле с растворенными карбонилами [1,2], 15000 К в концентрированной H₂SO₄ с добавлением солей щелочных металлов [3]. В [2] оценка давления проведена по сдвигу и уширению линий Mo и Sr в спектрах. Для водных растворов галогенидов оценка 313 atm получена с использованием данных по

уширению и сдвигу линий щелочных металлов в спектрах СЛ [4]. В [5] оценка 873 atm получена путем расчетов изменения плотности газа с использованием законов идеального газа. При этом предполагалось, что уширение линий Na происходит при взаимодействии с сильно сжатым газом (аргон) внутри кавитационного пузырька. Говоря в целом, данные, позволяющие судить об экстремальных условиях в кавитационном пузырьке, немногочисленны, разрознены и не сопоставлены с условиями экспериментов.

Нами было обнаружено [6], что при уменьшении температуры раствора и увеличении гидростатического давления интенсивность D -линии Na при 589 nm в спектрах СЛ водного раствора NaCl увеличивается значительно по сравнению с другими компонентами спектра: интенсивностью полосы радикала OH и континуума. Исследование зависимости структуры D -линии Na от внешних параметров, проведенное в данной работе, позволило нам провести оценку пикового давления кавитации.

Описание экспериментальной установки и процедуры измерения спектров СЛ проводилось многократно [6–8]. Экспериментальные результаты представлены на рис. 1 в сравнении с результатами других авторов.

На врезке рис. 1 показан спектр СЛ низкого разрешения насыщенного аргоном водного раствора NaCl при облучении ультразвуком частотой 22 kHz. Общая поглощенная мощность ультразвука 40 W измерялась калориметрическим методом. Измерения спектра проведены при температуре раствора $T = 13^\circ\text{C}$, гидростатическом давлении $P = 1.5 \text{ atm}$. Спектр скорректирован на спектральную чувствительность. Хорошо видна структура линии: красный сателлит (полоса шириной около 6 nm, прилегающая к D -линии справа) и голубой сателлит (горб на 560 nm и подъем интенсивности к D -линии слева). Там же показан спектр пламени с добавлением NaCl, снятый на нашем приборе.

Нами были также измерены спектры высокого разрешения 0.26 nm водного раствора NaCl в области D -линии Na при различных экспериментальных условиях — концентрации 1.5 и 2 M, диапазоне T 5–20°C, нормальном и повышенном P (1.5 и 2 atm), частоте ультразвука 22 и 44 kHz, общей поглощенной мощности ультразвука 10 и 40 W (измерена при нормальном давлении). Часть спектров представлена на рис. 1 под номерами 1–5. Спектры 1–5 получены при повышенном давлении 1.5 atm. Под остальными номерами показаны: 6 — спектр СЛ D -линии Na, полученный от 2 N раствора NaCl, $T = 12^\circ\text{C}$, частота 460 kHz, оценка пикового давления 313 atm [4] (шкала длин волн сдвинута нами на

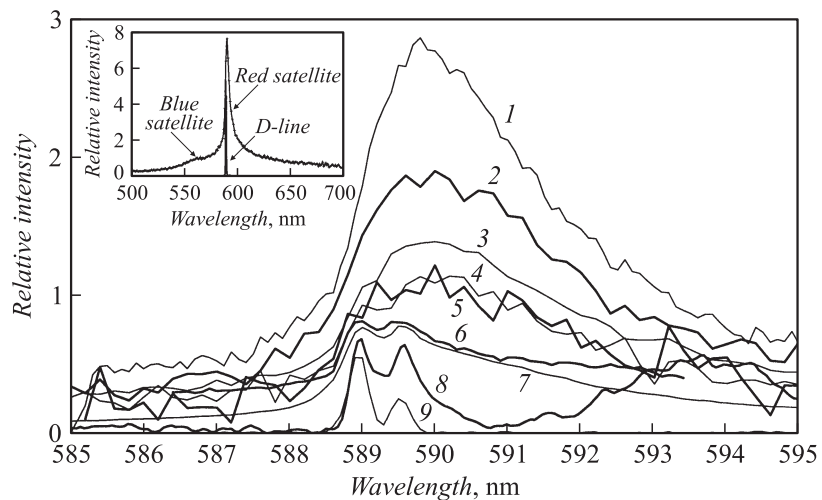


Рис. 1. Структура D -линии Na в спектрах СЛ растворов NaCl при различных экспериментальных условиях (концентрация, частота ультразвука, температура раствора, гидростатическое давление): 1 — 1.5 М, 22 кГц, 5°C, 1.5 атм; 2 — 2 М, 44 кГц, 7.5°C, 1.5 атм; 3 — 2 М, 22 кГц, 10°C, 1.5 атм; 4 — 2 М, 44 кГц, 16°C, 1.5 атм; 5 — 2 М, 22 кГц, 7°C, 1 атм; 6 — 2 М, 460 кГц, 12°C, 1 атм [4]; 7 — 2 М, 138 кГц, 20°C, 1 атм [5]; а также (8) в спектре лазерной вспышки на поверхности моря (0.5 М — морская вода) [9] и 9 — в пламени. На врезке показан вид D -линии и линии Na в спектре низкого разрешения СЛ 2 М раствора NaCl для условий: 13°C, 1.5 атм.

0.6 nm в красную область в связи с возможной ошибкой прецизионных измерений в работе [4]); 7 — спектр СЛ D -линии Na, полученный от 2 М раствора NaCl, $T = 20^\circ\text{C}$, частота ультразвука 138 кГц, разрешение спектра 0.32 nm, оценка пикового давления 873 atm [5]; 8 — спектр, полученный при лазерной вспышке на поверхности моря, длительность импульса 5 ns, плотность энергии на поверхности порядка 10^{11} W/cm^2 , разрешение спектра 0.15 nm, оценка давления в момент свечения 200 atm [9]; 9 — спектр пламени с добавлением NaCl, в пламени, снятый на нашей установке с разрешением 0.26 nm. Для пламени и лазерной вспышки фон вычтен из спектра. В спектре, полученном от лазерной вспышки, присутствуют полосы ионов атмосферного азота 592–595 nm, не относящиеся к Na.

В спектрах СЛ структура линий металлов изменена, что связано с экстремально высокой плотностью вещества в момент высвечивания. Отмечается уширение, асимметрия [4,5,10] и длинноволновый сдвиг линии щелочных металлов относительно спектра пламени [4,10] (в спектрах, представленных в [5], сдвига не отмечается). Появление голубого сателлита в спектрах СЛ Na и K было впервые отмечено в [4]. Наличие полос-спутников связано с особенностями потенциальных кривых атомов и молекул в состоянии столкновения и наблюдается для смесей инертных газов с парами щелочных металлов в случае, когда смесь подвергается быстрому и интенсивному сжатию [11]. Подобные полосы получили название „blue satellites“ и „red satellites“ [12] и обнаружены, например, в плотных атмосферах звезд — „коричневых карликов“ [13]. В недавней работе [14] появление голубого сателлита в спектрах СЛ Na и Rb объясняется образованием молекул Ван-дер-Ваальса по типу (M–N), где M — металл, N — инертный газ. В этой же работе отмечаются сдвиг и расширение линий металлов в красную область при переходе к насыщающему газу с меньшей теплопроводностью, от Ar к Kr. Заметим, что, как доказано [1], уменьшение теплопроводности газа увеличивает пиковую температуру кавитации, что существенно влияет на спектральное распределение СЛ [8].

В спектре пламени (рис. 1, спектр 9) красный сателлит отсутствует, а яркость первого компонента дублета Na в 2 раза выше, чем второго, что соответствует теории. При лазерной вспышке (спектр 8) наблюдается расширение *D*-линии в красную область. При этом, по нашему мнению, соотношение компонентов дублета сохраняется, а изменение формы линии происходит в результате увеличения красного сателлита. Аналогичные изменения линии наблюдаются в спектрах СЛ, представленных в [5] (спектр 7), классической работе [4] (спектр 6) и в полученных нами спектрах (1–5). Авторы [5], как и предыдущие, пишут о расширении линии. Мы же полагаем, что изменение структуры линии и в случае СЛ связано с наложением красного сателлита и увеличением его интенсивности. При этом собственно *D*-линия Na остается несмещенной. Как уже отмечалось, интенсивность линии Na растёт стремительно при снижении *T* и повышенном *P*. Это, по нашему мнению, связано с ростом пиковой температуры и давления [6]. Форма спектра 1, полученного при наиболее „благоприятных“, в ряду спектров 1–5, для эмиссии Na условиях, является наиболее показательной и представляет собой интенсивный красный сателлит, на фоне которого другие компоненты линии неразличимы. Исходя из этого, мы полагаем,

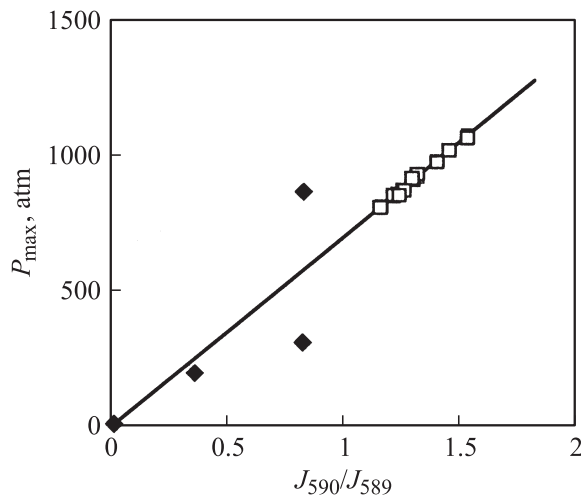


Рис. 2. Соотношение пикового давления кавитации P_{\max} и относительной интенсивности красного спутника J_{590}/J_{589} D -линии Na. Аппроксимирующая прямая построена на точках, помеченных черными ромбами, отношение J_{590}/J_{589} для которых взято из спектров, представленных в [4,5,9]. Нулевая точка соответствует спектру пламени. Точки, помеченные белыми квадратами, соответствуют нашим спектрам СЛ для различных условий эксперимента.

что интенсивность красного спутника D -линии Na, т.е. излучение атомов Na в плотном окружении, может служить „внутренним барометром“ (индикатором давления, достигаемого в кавитационном пузырьке к моменту высвечивания). Мерой относительной яркости спутника мы выбрали отношение сигналов на длинах волн 590 и 589 nm, J_{590}/J_{589} . На рис. 2 мы предлагаем эмпирическую зависимость пикового давления от относительной амплитуды красного спутника D -линии Na, построенную на четырех оценках — по пламени, лазерной вспышке [9], работам [4,5]. На этом же рисунке нанесены точки, соответствующие нашим спектрам СЛ при разных экспериментальных условиях. Мы оцениваем пиковое давление в наших условиях кавитации 800–1200 atm. Можно сравнить эти величины с прочностью на разрыв титана, равной 70 kg/mm^2 (7000 atm), и кварца — 10 kg/mm^2 (1000 atm), которые являются конструкционными материалами ультразвуковой

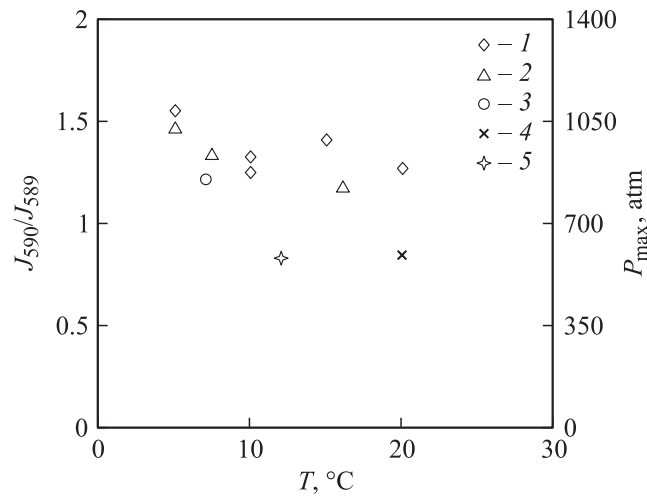


Рис. 3. Зависимость относительной интенсивности красного спутника D -линии Na и пикового давления кавитации от параметров эксперимента. 1 — 22 kHz, 1.5 atm, 2 — 44 kHz, 1.5 atm; 3 — 22 kHz, 1 atm; 4 — 138 kHz, 1 atm [5]; 5 — 460 kHz, 1 atm [4].

ячейки (наконечник излучателя и выходное окно). Их поверхности заметно разрушаются во время экспериментов.

На рис. 3 приведены оценки пикового давления для разных частот ультразвука, T , P , основанные на данных работ [4,5] и наших экспериментов. Из приведенного рисунка видно, что пиковое давление имеет тенденцию к увеличению на низких частотах, при понижении температуры раствора и повышенном статическом давлении. Зависимость от частоты ультразвука объясняется тем, что на высоких частотах радиус кавитационных пузырьков меньше и, следовательно, меньше запас энергии при схлопывании [8]. Зависимость от T и P также связана с повышением эффективности кавитационного коллапса [6,8]. При пониженной мощности ультразвукового излучения, 25% от исходной (10 W), изменения формы линии нами не было замечено. Однако в работе [5] приведены спектры, из которых мы видим тенденции роста относительной интенсивности спутника (J_{590}/J_{589}) при понижении мощности ультразвука, а также при увеличении количества добавлен-

ного в раствор этанола. Первое может быть объяснено уменьшением количества пузырьков и, следовательно, ростом симметрии их схлопывания, второе — фрагментацией молекул этанола, имеющих меньшие энергии связей, чем в H_2O .

О пиковой температуре можно сказать, в предположении о термическом механизме возбуждения, что она здесь достаточна для возбуждения атомов Na (энергия возбуждения 2.1 eV) и недостаточна для возбуждения Ag (энергия возбуждения 13 eV), так как в спектрах СЛ при аналогичных условиях линии Ag отсутствуют. Оценка доли „хвоста“ распределения Максвелла (по 0.0001 доле атомов) дает грубо температуру соответственно выше 2400 К и ниже 15 000 К. С другой стороны, диссоциация молекул H_2O (энергия 5.1 eV), имеющих в пузырьке, не даст температуре повышаться существенно выше, чем 5800 К. Согласно [15], диссоциация H_2O ограничивает температуру 4000 К. Это значение и можно принять за грубую верхнюю оценку пиковой температуры кавитации водного раствора NaCl.

Проблемой, рассматриваемой исследователями, остается довольно резкое различие между СЛ одиночного пузырька (СЛОП) и многопузырьковой СЛ (МПСЛ). В спектрах СЛОП наблюдается континуум и обычно нет эмиссионных линий, что связывают с высокой симметрией коллапса одиночного пузырька [16] и, как ожидается, большими величинами достигаемых температуры и давления. Пиковая температура при СЛОП не может быть много выше, чем при МПСЛ, так как ее ограничивают эндотермические реакции, обусловленные конечными значениями энергий ионизации, возбуждения и диссоциации атомов и молекул, порядка 5 eV, тогда как давление не ограничено такими реакциями и, наоборот, должно расти вследствие фрагментации частиц. Ширина линии увеличивается с давлением, а также с уменьшением времени излучения. Излучательное время жизни $\text{Na}^*(3P)$ в обычных условиях 16 ns. Время вспышки при СЛОП оценивается в 0.1 ns [15]. Следуя соотношению неопределенностей, ширина линии Na при этом должна быть в 160 раз больше. Мы предполагаем, что, возможно, неразличимость линии при СЛОП вызвана не только ростом континуума СЛ в результате высокоэффективного коллапса, но и „размазыванием“ линии по спектру вследствие высокого пикового давления и малого времени вспышки.

Работа выполнена при поддержке конкурсных программ ДВО РАН 05-III-A-02-030, 06-III-A-02-035.

Авторы благодарны А.А. Ильину за предоставленные данные по лазерной вспышке на поверхности моря (спектр δ , рис. 1).

Список литературы

- [1] *Didenko Y.Y., McNamara W.B., Suslick K.S.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. N 4. P. 777.
- [2] *McNamara W.B., Didenko Y.T., Suslick K.S.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. N 30. P. 7303.
- [3] *Flannigan D.J., Suslick K.S.* // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 134301.
- [4] *Sehgal C., Steer R.P., Sutherland R.G., Verrall R.E.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 70 (05). P. 2242.
- [5] *Choi P.K., Abe S., Hayashi Y.* // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 918.
- [6] *Gordeychuk T.V., Kazachek M.V.* // Nonlinear acoustics — fundamentals and applications (ISNA 18)/Ed. B.O. Enflo, C.M. Hedberg, L. Kari. AIP Conf. Proc. 2008. V. 1022. P. 201.
- [7] *Didenko Y.T., Gordeychuk T.V., Korets V.L.* // J. Sound. Vibr. V. 147. N 3. P. 409.
- [8] *Диденко Ю.Т., Настич Д.Н., Пугач С.П., Половинка Ю.А., Квочка В.И.* // ЖФХ. 1994. Т. 68. № 11. С. 2080.
- [9] *Букин О.А., Алексеев А.В., Ильин А.А.* и др. // Оптика атмосферы и океана. 2003. Т. 16. № 1. С. 26.
- [10] *Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н.* // ЖАХ. 2000. Т. 55. № 12. С. 1281.
- [11] *Efimenko O.* // J. Chem. Phys. 1963. V. 19. N 10. P. 2457.
- [12] *Klein L., Margenau H.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 30. N 6. P. 1556.
- [13] *Burrows A., Marley M.S., Sharp C.M.* // Astrophysical Journal. 2000. V. 531. P. 438.
- [14] *Lepoint-Mullie F., Voglet N., Lepoint T., Avni R.* // Ultrason. Sonochem. 2001. V. 8. P. 151.
- [15] *Brenner M.P., Lohse D., Burgers J.M.* // Rev. Mod. Phys. 2002. V. 74. P. 425.
- [16] *Crum L.A.* // Phys. Today. 1994. V. 47. P. 22.