



Определение температуры сонолюминесценции методом Орнштейна

М. В. Казачек¹, Т. В. Гордейчук¹, А. С. Починок¹

¹ Тихоокеанский океанологический институт им. В. И. Ильичева ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

Методом Орнштейна по двум атомным эмиссионным линиям Mn в спектре сонолюминесценции водного раствора MnCl₂ определена температура эмиссии металла. Полученное значение ~3300 К согласуется с полученным ранее для водного раствора бензола по молекулярным полосам Свана (Didenko Y. T., McNamara III W. B., Suslick K. S., J. Am. Chem. Soc., 1999, V. 121, P. 5817).

Ключевые слова: кавитация, метод Орнштейна, температура эмиссии, сонолюминесценция

Статья получена: 15.05.2020

Статья принята к публикации: 29.05.2020

Облучение жидкостей ультразвуком сопровождается кавитацией – нелинейными пульсациями парогазовых пузырьков. Энергия, накопленная пузырьком при расширении в отрицательной фазе звукового давления, реализуется в бурном почти адиабатическом коллапсе, когда концентрация низкой плотности звуковой энергии достигает $\sim 10^{12}$ [1]. Как результат, кавитация сопровождается акустическим шумом, ударными волнами, химическими реакциями и слабым световым излучением в диапазоне от ближнего УФ до ИК области – сонолюминесценцией (СЛ). СЛ реализуется в форме наносекундных вспышек, коррелированных с финальной фазой коллапса, когда температура и давление внутри пузырька достигают тысяч кельвин и сотен атмосфер.

Поскольку ультразвук широко применяется в производстве и медицине, изучение процессов, сопровождающих ультразвуковую кавитацию, является актуальным. Экстремальные условия, формируемые при пузырьковом коллапсе, определяют интенсивность этих процессов, в частности, эрозию материалов, разрушение живых клеток, выход продуктов

Estimation of Sonoluminescence Temperature with the Ornstein Method

M. V. Kazachek¹, T. V. Gordeychuk¹, A. S. Pochinok¹

¹ V. I. Iljichev Pacific oceanological institute FEB RAS, Vladivostok, Russia

The temperature of Mn emission was determined with the Ornstein method using two atomic emission lines in the sonoluminescence spectrum of aqueous MnCl₂ solution. The calculated temperature is about 3300 K and consistent with the temperature estimated earlier using Swan molecular bands for aqueous solution of benzene (Didenko Y. T., McNamara III W. B., Suslick K. S., J. Am. Chem. Soc., 1999, V. 121, P. 5817).

Key words: Cavitation, Ornstein method, Emission temperature, Sonoluminescence

Received: 15.05.2020

Accepted: 29.05.2020

Ultrasound irradiation of liquids is accompanied by cavitation, i.e. nonlinear pulsations of vapor-gas bubbles. The energy accumulated by the bubble during expansion in the negative phase of sound pressure is realized in a rapid almost adiabatic collapse, when the concentration of low density of sound energy reaches about 10^{12} [1]. As a result, cavitation is accompanied by acoustic noise, shock waves, chemical reactions and weak light radiation in the range from the near UV to the IR region, i.e. sonoluminescence (SL). The SL is materialized in the form of nanosecond flares correlated with the final phase of the collapse, when the temperature and pressure inside the bubble reach thousands of Kelvin and hundreds of atmospheres.

Since ultrasound is widely used in production and medicine, the study of the processes accompanying ultrasonic cavitation is relevant. The extreme condi-

звукохимических реакций. Методы спектроскопии эффективно применялись для определения давлений и температур при ультразвуковой кавитации в неводных растворах [2–6]. Анализ работ по оценке температуры плазмы в кавитационных пузырьках показал, что результатов, полученных спектроскопическими методами в водных растворах, мало. В работе [7] температуру СЛ определяли по взаимной интенсивности полос Свана, для чего к воде добавляли незначительное количество (0,01%) бензола.

В этой работе мы применили метод атомной спектроскопии (метод Орнштейна) для оценки эффективной температуры СЛ по двум эмиссионным линиям Mn в спектре водного раствора $MnCl_2$.

Экспериментальная установка для измерения спектров СЛ ранее была многократно описана [8, 9]. Центральной частью установки является термостатируемая ультразвуковая ячейка проточного типа. В один торец ячейки помещали наконечник ультразвукового излучателя, другой торец был закрыт кварцевым окном, соединенным с входной щелью монохроматора МДР-23 (дифракционная решетка 1200 штр/мм с максимумом блеска на 500 нм, спектральная ширина щели 2,9 нм). Частоту ультразвука 20 кГц, выходную мощность 23 Вт (интенсивность 17 Вт/см²) определяли по показаниям генератора VC-750. Температуру раствора поддерживали равной -10 °С. Раствор насыщали аргоном за час до и в течение всего эксперимента. Световой поток регистрировали ФЭУ-100. В работе использовали 0,5 М раствор $MnCl_2$ в дистиллированной воде с добавлением 0,5 мМ оксиэтилизованного спирта $C_{14}E_{15}$. Спектры измеряли при добавочном статическом давлении 0,5 атм. Добавочное давление и поверхностно-активное вещество позволяют повысить интенсивность эмиссии металла [8, 9].

Экспериментальный спектр водного раствора 0,5 М $MnCl_2$ представлен на рис. 1 пунктирной линией. Спектр представляет собой континуум, на который наложена полоса радикала ОН (~310 нм). Спектр содержит атомные линии Mn. Наблюдаются две спектральные линии: 403 нм ($3d^5 4s^2 a^6S - 3d^5(^6S)4s4p(^3P^o) z^6P^o$) и 280 нм ($3d^5 4s^2 a^6S - 3d^5(^6S)4s4p(^1P^o) y^6P^o$). Эти линии представляют собой тесные мультиплеты. В каждом мультиплете имеется наиболее яркая (значимая) линия, на которую мы опираемся в своих расчетах.

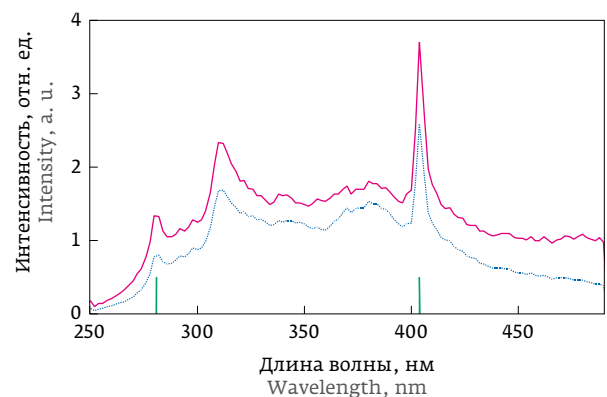
Метод Орнштейна позволяет определить электронную температуру излучения T_e по отношению интенсивностей двух эмиссионных спектральных линий, не принадлежащих одному мультиплету:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{g_1 A_1 \lambda_2}{g_2 A_2 \lambda_1} \exp \left\{ -\frac{E_1 - E_2}{kTe} \right\}, \quad (1)$$

tions formed during the bubble collapse determine the intensity of these processes, in particular, the erosion of materials, the destruction of living cells, and the yield of products of sonochemical reactions. Spectroscopy methods were effectively used to determine pressures and temperatures during ultrasonic cavitation in non-aqueous solutions [2–6]. An analysis of the work on the estimation of the plasma temperature in cavitation bubbles showed that the results obtained by spectroscopic methods in aqueous solutions are few. In [7], the SL temperature was determined by the mutual intensity of the Swan bands, for which a small amount (0.01%) of benzene was added to the water.

In this research, we applied the atomic spectroscopy method (Ornstein method) to estimate the effective SL temperature from two Mn emission lines in the spectrum of an aqueous $MnCl_2$ solution.

An experimental setup for measuring SL spectra was previously described many times [8, 9]. The central part of the setup is a thermostatic flow-through ultrasonic cell. The tip of the ultrasonic emitter was placed at one end of the cell, the other end was covered with a quartz window connected to the entrance slit of the MDR-23 monochromator (diffraction grating of 1200 lines/mm with a maximum brightness of 500 nm, the spectral width of the slit was 2.9 nm). The ultrasound frequency of 20 kHz, the output power of 23 W (intensity of 17 W/cm²)



Экспериментальный (пунктирная линия) и скорректированный (сплошная линия) спектры сонолюминесценции водного раствора 0,5 М $MnCl_2$. (на шкале длин волн указаны положения атомных линий Mn)

Experimental (dotted line) and corrected (solid line) sonoluminescence spectra of 0.5 M $MnCl_2$ aqueous solution (the positions of Mn atomic lines are marked on the wavelength scale)



где $g_{1,2}$ – статистический вес возбужденного состояния, $A_{1,2}$ – вероятность спонтанного перехода, k – константа Больцмана, $E_{1,2}$ – энергии возбуждения уровней, $I_{1,2}$ – интенсивность линий излучения в спектре, $\lambda_{1,2}$ – длина волны. Атомные константы $g_{1,2}$, $A_{1,2}$, $E_{1,2}$ взяты из [10].

Интенсивности экспериментальных линий $I_{1,2}$ определялись следующим способом. Спектр корректировался на спектральную чувствительность регистрирующей системы (решетка + ФЭУ). Функция коррекции была получена путём снятия спектров излучения калиброванных ламп при той же конфигурации спектрометра. Поскольку раствор $MnCl_2$ имеет выраженные полосы поглощения, была проведена коррекция также на спектр поглощения $MnCl_2$. Из скорректированного спектра, представленного на рис. 1 сплошной линией, вырезали область вблизи линий, достаточную для гауссовой аппроксимации пика. Вырезанную область спектра для каждой линии выравняли путем вычитания подлежащего фона с последующей коррекцией наклона. Аппроксимация полученного пика кривой Гаусса давала позицию, амплитуду и ширину каждого пика. Отношение амплитуд брали как отношение интенсивностей наблюдаемых линий I_1/I_2 .

Результаты расчетов по формуле (1) и использованные константы приведены в таблице 1. Расчеты дали значение электронной температуры $T_e \sim 3300$ К. Это значение соответствует температуре, при которой происходит эмиссия Mn при СЛ в наших экспериментальных условиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые использован метод Орнштейна для оценки температуры эмиссии металла при СЛ водного раствора $MnCl_2$ в атмосфере Ar. Полученное значение ~ 3300 К согласуется с результатом работы [7] (~ 4300 К), полученным по молекулярным полосам Свана при сходных экспериментальных условиях (водный раствор, ультразвук 20 кГц, интенсивность 50 Вт/см², температура раствора 5 °С).

Работа выполнена в рамках госзадания «Изучение фундаментальных основ возникновения, раз-

was determined by the readings of the VC-750 generator. The temperature of the solution was maintained equal to ~ 10 °С. The solution was saturated with argon an hour before and during the entire experiment. The light flux was recorded by FEU-100 photomultiplier. We used a 0.5 M solution of $MnCl_2$ in distilled water with the addition of 0.5 mM ethoxylated alcohol ($C_{14}E_{15}$). The spectra were measured at an additional static pressure of 0.5 atm. Additional pressure and surfactant helped increase the intensity of metal emission [8, 9].

The experimental spectrum of an aqueous solution of 0.5 M $MnCl_2$ is shown in Fig. 1 with a dashed line. The spectrum is a continuum over which a OH radical band is imposed (about 310 nm). The spectrum contains Mn atomic lines. Two spectral lines are observed: 403 nm ($3d^5 4s^2 a^6S - 3d^5(6S)4s4p(^3P^o)z^6P^o$) and 280 nm ($3d^5 4s^2 a^6S - 3d^5(6S)4s4p(^1P^o)y^6P^o$). These lines are tight multiplets. Each multiplet has the brightest (significant) line, which we rely on in our calculations.

The Ornstein method allows one to determine the electronic temperature of the radiation T_e from the ratio of the intensities of two emission spectral lines that do not belong to one multiplet:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{g_1 A_1 \lambda_2}{g_2 A_2 \lambda_1} \exp\left\{-\frac{E_1 - E_2}{kT_e}\right\}, \quad (1)$$

where $g_{1,2}$ is the statistical weight of the excited state, $A_{1,2}$ is the probability of a spontaneous transition, k is the Boltzmann constant, $E_{1,2}$ is the level excitation energy, $I_{1,2}$ is the intensity of the emission lines in the spectrum, $\lambda_{1,2}$ is the wavelength. The atomic constants $g_{1,2}$, $A_{1,2}$, $E_{1,2}$ are taken from [10].

The intensities of the experimental lines $I_{1,2}$ were determined as follows. The spectrum was corrected for the spectral sensitivity of the recording system (grating + photomultiplier). The correction function was obtained by taking emission spectra of calibrated lamps with the same spectrometer configuration. Since the $MnCl_2$ solution has pro-

Таблица. Данные и результаты расчета температуры СЛ водного раствора $MnCl_2$
Table. Data and results of calculation of the SL temperature for $MnCl_2$ aqueous solution

Линия, нм Line, nm	Атомный переход Atomic transition	g	$A, 10^8 c^{-1}$	$E, \text{эВ}$ E, eV	I_1/I_2	$T_e, \text{К}$
$\lambda_1 = 403,075$	$3d^5 4s^2 a^6S_{5/2} - 3d^5(6S)4s4p(^3P^o)z^6P_{7/2}^o$	2,364	0,17	3,08	3,645	3292
$\lambda_2 = 279,482$	$3d^5 4s^2 a^6S_{5/2} - 3d^5(6S)4s4p(^1P^o)y^6P_{7/2}^o$	2,4	3,7	4,43		



вития, трансформации и взаимодействия гидроакустических, гидрофизических и геофизических полей Мирового океана». Регистрационный номер: АААА-А20-120021990003-3.

REFERENCES

1. **Crum L. A.** Resource Paper: Sonoluminescence. The Journal of the acoustical society of America. 2015; 138(4): 2181–2205. DOI: 10.1121/1.4929687.
2. **McNamara III W. B., Didenko Y. T., Suslick K. S.** Sonoluminescence temperatures during multi-bubble cavitation. Nature 1999; 401: 772–775. DOI: 10.1038/44536
3. **Didenko Y. T., McNamara III W. B., Suslick K. S.** Effect of noble gases on sonoluminescence temperatures during multibubble cavitation. Physical Review Letters. 2000; 84(4): 777–780. DOI: 10.1103/PhysRevLett.84.777.
4. **Suslick K. S., Hammerton D. A., Cline R. E.** The sonochemical hot spot. The Journal of the Acoustical Society of America. 1986; 108: 5641–5642. DOI: 10.1021/ja00278a055.
5. **Sharipov G. L., Gareev B. M., Abdakhmanov A. M.** Spectroscopic measurement of electronic temperature in the bubbles during single- and multibubble sonoluminescence of metal carbonyl solutions and nanodispersed suspensions. Ultrasonics Sonochemistry. 2019; 51: 178–181. DOI: 10.1016/j.ulsonch.2018.10.028.
6. **Kazachek M. V., Gordeychuk T. V.** Estimation of the cavitation peak pressure using the Na D-line structure in the sonoluminescence spectra. Technical Physical Letters. 2009; 35(2): 193–196. DOI: 10.1134/S106378500902028X.
Казачек М. В., Гордейчук Т. В. Оценка пикового давления кавитации по структуре D-линии Na в спектрах сонолюминесценции. Письма в Журнал Технической Физики. 2009; 35(4): 87–94. <http://journals.ioffe.ru/articles/12155>.
7. **Didenko Y. T., McNamara III W. B., Suslick K. S.** Hot spot conditions during cavitation in water. Journal of the American Chemical Society. 1999; 121(24): 5817–5818. DOI: 10.1021/ja9844635.
8. **Gordeychuk T. V., Kazachek M. V.** Experimental observation of the intense enhancement of metal sonoluminescence under Pressure and Temperature. Optics and Spectroscopy. 2009; 106(2): 238–241. DOI: 10.1134/S0030400X09020143.
Гордейчук Т. В., Казачек М. В. Экспериментальное наблюдение интенсивного роста сонолюминесценции металлов под влиянием давления и температуры. Оптика и спектроскопия. 2009; 106(2): 272–277. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=11685099>.
9. **Gordeychuk T. V., Kazachek M. V.** Effect of nonionic surfactants on Na⁺ emission during sonoluminescence of aqueous NaCl solutions. Russian Journal of Physical Chemistry A. 2019; 93(5): 1000–1003. DOI: 10.1134/S003602441905011X.
Гордейчук Т. В., Казачек М. В. О влиянии неионогенных поверхностно-активных веществ на эмиссию Na⁺ при сонолюминесценции водных растворов NaCl. Журнал физической химии. 2019; 93(5): 793–796. DOI: 10.1134/S004445371905011X.
10. **Corliss C., Sugar J.** Energy levels of manganese, Mn I through Mn XXV. Journal of Physical and Chemical Reference Data. 1977; 6(4): 1253–1329. DOI: 10.1063/1.555566.

ВКЛАД АВТОРОВ

М. В. Казачек – постановка и проведение эксперимента, обсуждение результатов, написание статьи; Т. В. Гордейчук – постановка задачи, обсуждение результатов, написание статьи; А. С. Починков – обработка результатов, численный эксперимент.

ОБ АВТОРАХ

Казачек М. В., кандидат химических наук, e-mail: mihail@poi.dvo.ru, ст. н. с., Тихоокеанский океанологический институт им. В. И. Ильичева ДВО РАН, г. Владивосток, Россия.

ORCID: 0000-0001-9320-1124,
область интересов: спектроскопия, физическая химия.

Гордейчук Т. В., кандидат физико-математических наук, e-mail: tanya@poi.dvo.ru, ст. н. с., Тихоокеанский океанологический институт им. В. И. Ильичева ДВО РАН, г. Владивосток, Россия.

ORCID: 0000-0001-8425-4080,
область интересов: спектроскопия, физическая акустика.

Починков А. С., студент магистратуры ДВФУ, e-mail: star1997-97@mail.ru, инженер, Тихоокеанский океанологический институт им. В. И. Ильичева ДВО РАН, г. Владивосток, Россия.

ORCID: 0000-0003-0430-168X,
область интересов: физическая акустика, атомная спектроскопия.

nounced absorption bands, a correction was also made for the absorption spectrum of MnCl₂. From the corrected spectrum presented in Fig. 1 solid line, cut out the area near the lines, sufficient for a Gaussian approximation of the peak. The cut region of the spectrum for each line was aligned by subtracting the underlying background, followed by tilt correction. The approximation of the obtained peak of the Gauss curve gave the position, amplitude and width of each peak. The amplitude ratio was taken as the ratio of the intensities of the observed lines I_1 / I_2 .

The results of calculations by formula (1) and the constants used are shown in Table 1. The calculations yielded an electron temperature of T_e about 3300 K. This value corresponds to the temperature at which Mn emission occurs under SL under our experimental conditions.

CONCLUSION

For the first time, the Ornstein method was used to estimate the temperature of metal emission during the SL of an aqueous solution of MnCl₂ in an Ar atmosphere. The obtained value of about 3300 K is consistent with the result of [7] (about 4300 K) obtained using Swan molecular bands under similar experimental conditions (aqueous solution, ultrasound of 20 kHz, intensity of 50 W/cm², solution temperature of 5°C).

The research was carried out as part of the state task «Studying the Basic Foundations of the Origin, Development, Transformation and Interaction of Hydroacoustic, Hydrophysical and Geophysical Fields of the World Ocean». Registration number: АААА-А20-120021990003-3.

CONTRIBUTION OF AUTHORS:

M. V. Kazachek – design and conduction of the experiment, discussion of the results, writing of the article; T. V. Gordeychuk – setting of the task, discussion of the results, writing of the article; A. S. Pochinok – processing of the results, numerical experiment.

ABOUT AUTHORS

Kazachek M. V., Cand. of Scien. (Chemistry), e-mail: mihail@poi.dvo.ru, senior scientist, V. I. Iljichev Pacific oceanological institute FEB RAS, Vladivostok, Russia.

ORCID: 0000-0001-9320-1124,
area of interest: spectroscopy, physical chemistry.

Gordeychuk T. V., Cand. of Scien. (Physics and mathematics), e-mail: tanya@poi.dvo.ru, senior scientist, V. I. Iljichev Pacific oceanological institute FEB RAS, Vladivostok, Russia.

ORCID: 0000-0001-8425-4080,
area of interest: spectroscopy, physical acoustics.

Pochinok A. S., Master student of FEFU, e-mail: star1997-97@mail.ru, engineer, V. I. Iljichev Pacific oceanological institute FEB RAS, Vladivostok, Russia.

ORCID: 0000-0003-0430-168X,
area of interest: physical acoustics, atomic spectroscopy.