

09

Временные задержки вспышек атомных линий щелочных металлов относительно вспышек спектрального континуума при многопузырьковой сонолюминесценции

© Т.В. Гордейчук, М.В. Казачек

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

Поступило в Редакцию 23 мая 2025 г.

В окончательной редакции 6 июня 2025 г.

Принято к публикации 6 июня 2025 г.

Вспышки атомных линий щелочных металлов при многопузырьковой сонолюминесценции имеют длительность ~ 10 ns, тогда как вспышки континуума менее 1 ns. Методом времякоррелированного счета фотонов установлено, что оба процесса происходят почти синхронно с запаздыванием максимумов интенсивности вспышек атомных линий относительно вспышек континуума. Величина задержки увеличивается в ряду Na (589 nm), Li (670 nm), K (767 nm), Rb (780 nm) от 0.1 до 0.8 ns, что коррелирует с уменьшением энергии возбуждения спектральной линии металла. Результаты подтверждают взаимосвязь между процессами генерации излучения континуума и атомных линий. Также рассмотрены временные особенности вспышек континуума.

Ключевые слова: многопузырьковая сонолюминесценция, щелочные металлы, длительность вспышек, последовательность вспышек, корреляционный метод.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.17.60967.20382

Сонолюминесценция (СЛ) возникает при нелинейных пульсациях кавитационных пузырьков, генерируемых ультразвуком в жидкости. Это явление объединяет разные временные масштабы: от микросекундных колебаний пузырька до пикосекундных вспышек света. Спектры СЛ включают континуум, обусловленный высокоэнергетическими процессами при пузырьковом коллапсе. Длительность высвечивания континуума 0.25 ns [1], что соответствует фазе максимального сжатия и пиковым температурам. Атомные линии щелочных металлов, наблюдаемые на фоне континуума в спектрах СЛ растворов их солей, появляются в результате попадания ионов/атомов металлов внутрь пузырька, например с нанокляпями раствора при деформациях пузырьковой поверхности („модель инъекции“ [2]). Возбуждение атомов может происходить при более низких, чем пиковые, температурах. Высвечивание атомов более длительное, время высвечивания увеличивается с ростом атомного номера и составляет 5–40 ns [3]. Таким образом, результаты наших исследований показали, что вспышка металла начинается до вспышки континуума и заканчивается после него. Механизм этого неясен, так же как и причина обнаруженного увеличения длительности вспышки с ростом атомного номера металла.

Измерения проводились времякорреляционным методом на базе счетчика корреляций, описанного ранее [3]. При многопузырьковой СЛ каждый схлопывающийся пузырек генерирует до $\sim 10^4$ фотонов за вспышку. Из-за условий, накладываемых апертурой наблюдения и квантовой эффективностью фотокатодов, счетчик регистрирует единичные фотоны за вспышку. Регистрация

малого числа фотонов обеспечивает более корректную форму получаемой корреляционной функции (КФ), чем при большом потоке импульсов.

Измерение автокорреляций позволяет оценить длительность вспышек с помощью гауссовой аппроксимации КФ. В настоящей работе акцент сделан на измерение взаимных корреляций, анализ которых позволяет оценить относительные временные сдвиги между различными спектральными компонентами (линиями металлов и континуумом). Если разные процессы порождают вспышки на разных длинах волн, их легко спектрально разделить светофильтрами или монохроматором. Если процессы коррелируют между собой, это будет отражаться на получаемых взаимных корреляционных функциях. Ключевой прием состоял в измерении и сравнении двух КФ, получаемых при обмене световых сигналов, поступающих на два канала счетчика корреляций [4]. Поскольку линия металла занимает узкий спектральный диапазон, а континуум охватывает весь спектр, вклад континуума в отрезок, выделяемый фильтром для линии металла, приводит к искажению корреляционной функции. Для корректного учета этого эффекта применялась двухгауссова аппроксимация.

На точность измерений влияли следующие факторы: ошибки, вносимые аппаратурой (шумовые); цифровые погрешности, обусловленные шагом оцифровки сигнала; цветовой эффект фотоэлектронных умножителей (ФЭУ), когда красный фотон вызывает более позднее появление импульса, чем синий, что приводит к увеличению ширины КФ из-за разброса времени пролета электронов; дисперсия света в воде. Оценка влияния

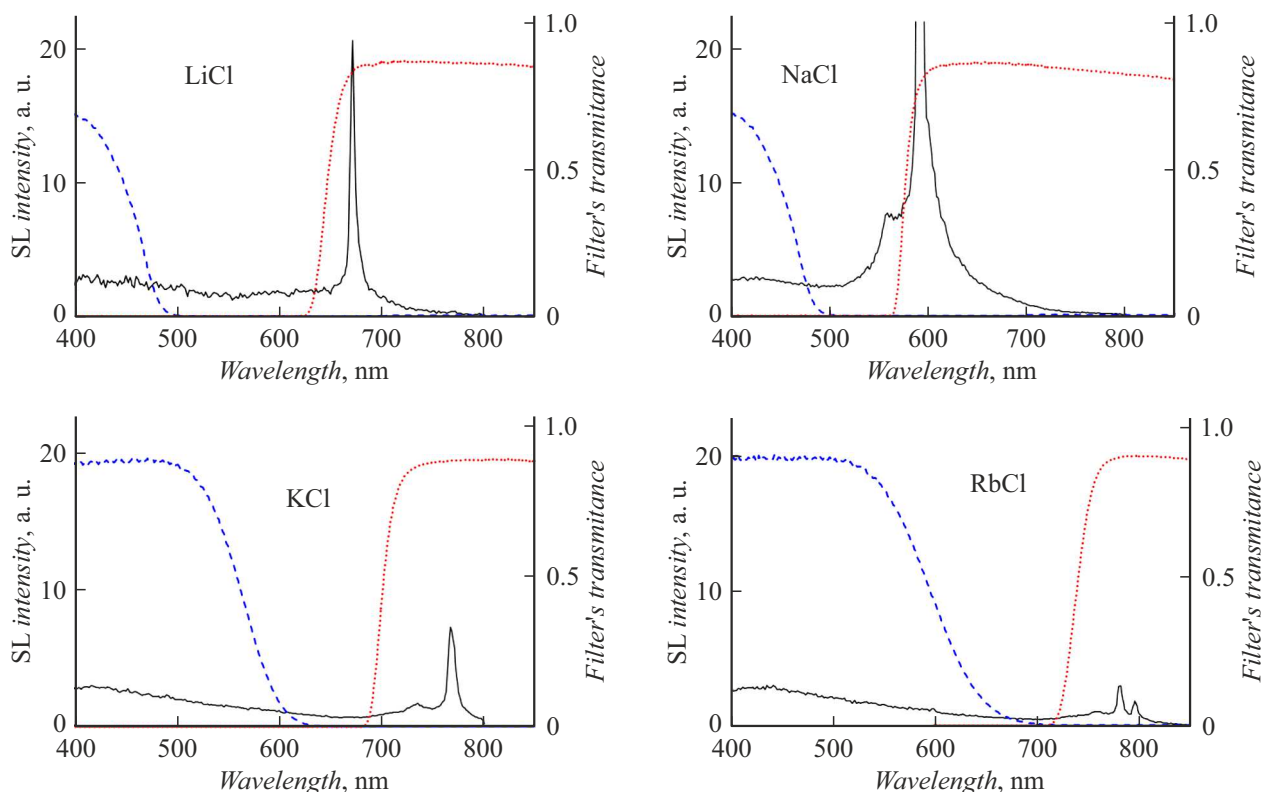


Рис. 1. Спектры СЛ 3М хлоридов Na, Li, K, Rb и спектры пропускания светофильтров. Сплошные линии — спектры СЛ хлоридов металлов. Штриховая и пунктирная линии — спектры пропускания фильтров, использованных для выделения соответствующих спектральных областей при корреляционных измерениях.

дисперсии, основанная на показателях преломления воды для красного (1.33) и синего (1.34) света и длине оптического пути (расстояние от торца излучателя до выходного окошка ячейки 10 см), дала задержку в -0.003 ns (синие фотоны приходят после красных), что не является существенной величиной. Накопление 100 корреляций обеспечивает точность определения позиции пика корреляционной функции 0.5 ns и ширины 1.3 ns, для 1000 корреляций соответствующие значения составляют 0.1 и 0.25 ns.

В качестве объектов исследования использовались водные 3 М растворы хлоридов Na, Li, K, Rb, насыщенные аргоном. Частота ультразвука составляла 20 kHz. Экспериментальная установка и методика измерений подробно описаны ранее [3]. Для регистрации сигнала использовали осциллограф RIGOL MSO8104 в режиме измерения задержек, шаг оцифровки 0.005 ns. Спектры СЛ и спектры пропускания светофильтров приведены на рис. 1. Во всех случаях один фильтр выделял только континуум, а другой — преимущественно линию металла.

Для вычисления относительной задержки между вспышками различных компонент СЛ использовался метод, аналогичный описанному в работе [4]. Взаимные корреляционные функции для СЛ раствора KCl приведены на рис. 2. Конфигурация эксперимента: в первом канале счетчика корреляций устанавливался фильтр,

пропускающий линию металла (K), а во втором канале — фильтр, пропускающий только участок спектра континуума (накоплено 2430 корреляций, рис. 2, *a*); производился обмен фильтров между каналами (накоплено 3967 корреляций, рис. 2, *b*). Гауссова аппроксимация плохо передает форму взаимной КФ, так как КФ состоит из двух компонент: узкой и широкой. Ширина узкой компоненты равна ширине вспышки континуума, получаемой методом автокорреляций, поскольку континуум проходит частично сквозь оба фильтра. Широкая компонента обусловлена конволюцией вспышек металла и континуума. Для анализа использовалась двухгауссова аппроксимация, при которой ширина узкой компоненты фиксировалась на значении 1.7 ns, а для широкой компоненты были получены значения 8.3 и 8.6 ns (рис. 2, *a, b*). Видно, что на рис. 2, *a* широкая компонента расположена левее узкой компоненты, а на рис. 2, *b* — правее. Относительная задержка вспышек металла и континуума вычислялась как половина разности положений центров широких компонент на рис. 2, *b* и *a*. В данном случае задержка составила 0.66 ns.

На вставках к рис. 2, *a* и *b* показаны кривые, моделирующие относительную вероятность прихода фотона в течение вспышек, поступающих на входы счетчика корреляций (задаваемый сдвиг ~ 15 ns). Модели подобраны таким образом, что при интегрировании воспроизводят

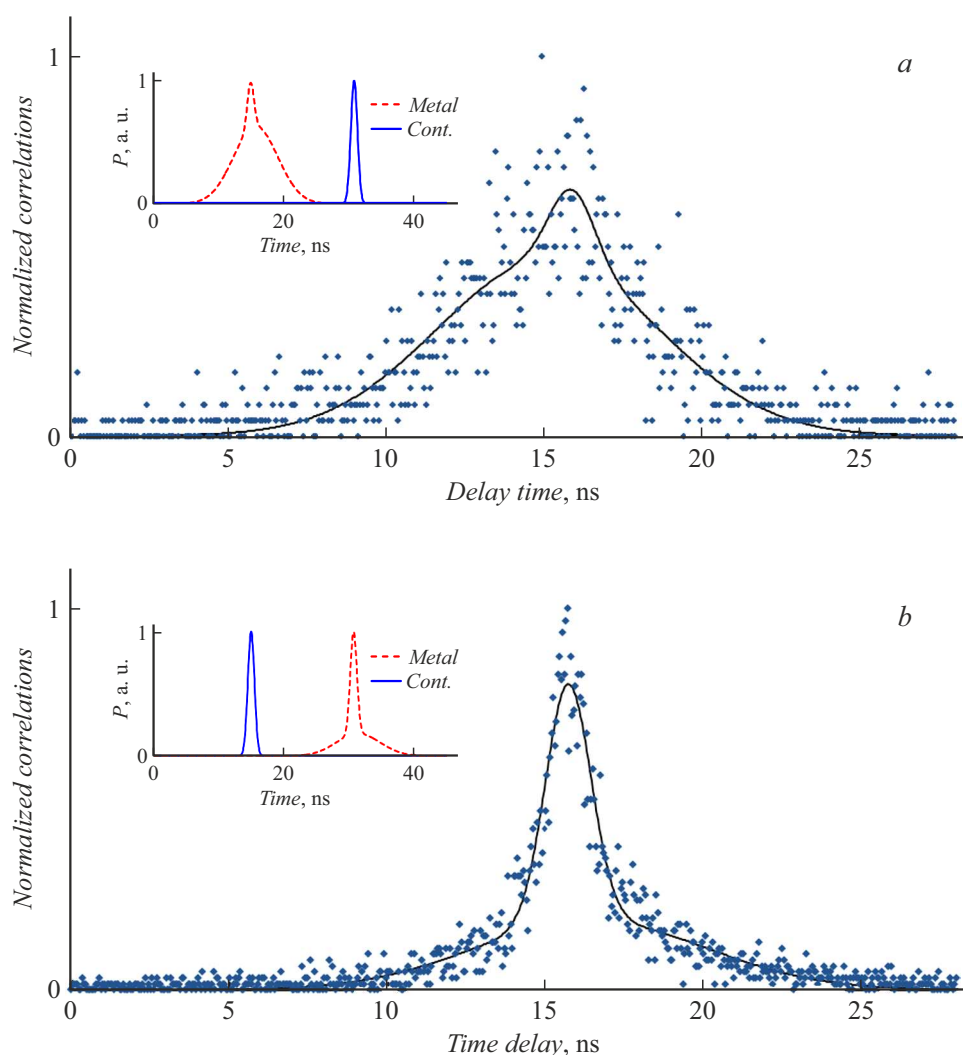


Рис. 2. Взаимные корреляции (точки) при СЛ 3М КСЛ и двухгауссовы аппроксимации (кривые). *a* — калий—континуум, *b* — континуум—калий. На вставках — модели всплеск на входах счетчика корреляций, P — относительная вероятность регистрации фотона в течение всплески.

корреляционные функции, приведенные на рис. 2, *a* и *b* соответственно. Параметром подгонки является доля яркости континуума в одном из входных сигналов: 0.08 для рис. 2, *a* и 0.41 для рис. 2, *b*. Различие в этих долях может быть связано с различиями в видимых зонах свечения СЛ, спектральных свойствах фотокатодов. Моделирование показало, что форма КФ зависит от соотношения узкой и широкой компонент, но не от амплитуды сигнала. Даже небольшая доля яркости континуума, попадающая в сигнал линии металла, искажает корреляционную функцию из-за малой длительности всплески континуума. Это может затруднить измерения длительности и задержки излучения таких элементов, как кальций, спектральные линии которых слабо выделяются на фоне яркого континуума СЛ.

Аналогичные взаимные корреляционные функции были получены для СЛ растворов каждого щелочного металла. В каждом случае проводилась двухгауссова

аппроксимация, и по смещению широкой компоненты определялась задержка свечения металла относительно континуума. Длительность всплески металла определялась как ширина широкой компоненты взаимной КФ и дополнительно по автокорреляционным измерениям. Результаты сведены в таблицу.

Как результат, наблюдается увеличение задержки центра всплески металла после центра всплески континуума в ряду $\text{Na} < \text{Li} < \text{K} < \text{Rb}$. Рост задержки лучше коррелирует с уменьшением энергии возбуждения спектральной линии металла, чем с ростом атомной массы металла. Это может быть связано с временной асимметрией нагрева и остывания пузырька: более быстрый нагрев и более медленное остывание. Частицы с меньшей энергией должны следовать этой асимметрии большее время. Длительность всплески металла лучше коррелирует с атомной массой металла [3]. Механизм возбуждения атомов металла в реакциях с радикалами

Длительности и относительные задержки вспышек металлов при СЛ

Параметр	Спектральная линия			
	Na (589 nm)	Li (670 nm)	K (767 nm)	Rb (780 nm)
Атомная масса металла, g/mol	23.0	6.94	39.1	85.5
Энергия возбуждения спектральной линии, eV	2.11	1.85	1.62	1.59
Число накопленных корреляций	5570	6698	11345	5898
Ширина по взаимным корреляциям, ns	9.04	8.36	8.68	9.81
Ширина по автокорреляциям, ns	9.02	8.62	11.6	14.5
Задержка после континуума, ns	0.10*	0.37	0.64	0.80

*Для случая Na данные следует дополнить задержкой 0.21 ns, полученной в [3].

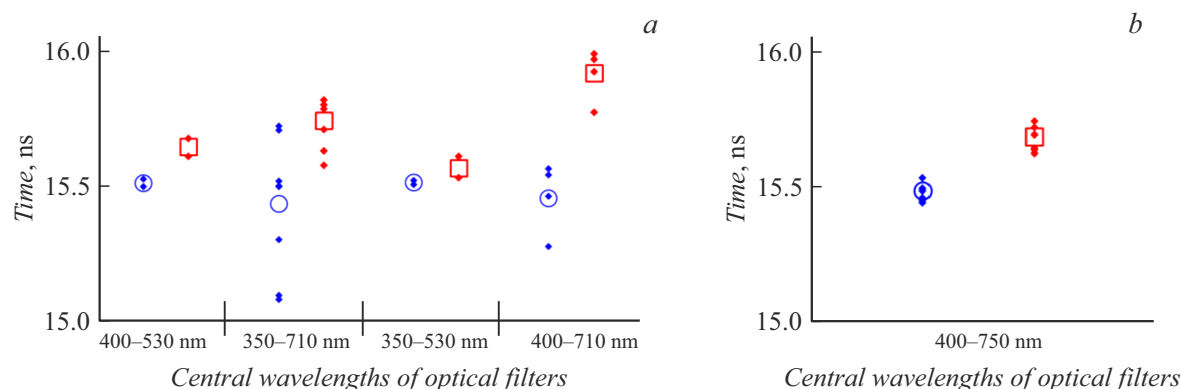


Рис. 3. Временные позиции пиков корреляционной функции при использовании разных светофильтров в каналах счетчика корреляций для воды (а) и 12 М LiCl (b). Точками представлены данные отдельных измерений, символами — усредненные значения: кружки — в первом канале „красный“ фильтр, во втором „синий“; квадраты — в первом канале „синий“ фильтр, во втором „красный“.

Н и ОН [5] также может играть важную роль для понимания полученных результатов, так как эти радикалы образуются в короткой горячей фазе коллапса и могут сохраняться в пузырьке до следующего схлопывания. Пополнение количества радикалов в моменты коллапса может быть причиной найденного запаздывания вспышек металла после континуума.

Остановимся на цветовом эффекте ФЭУ, поскольку излучение атомов металлов лежит в красной части спектра, для континуума же использовалась синяя часть спектра. В работе [6] мы оценили разницу времени прилета электронов с фотокатода до первого динода (0.4 ns для длин волн 300 и 800 nm) и соответствующего увеличения разброса времен (0.2 ns). Увеличение измеряемой ширины вспышки должно соответствовать увеличению разброса времен прилета, а измеряемой задержки — разнице времен прилета. Если вспышка континуума синхронна во всем диапазоне спектра, то задержка на разных длинах волн должна соответствовать только разнице времени прилета электронов в ФЭУ. И оценки, и измерения имеют погрешность, однако в измерения могут вносить вклад эффекты СЛ. Согласно данным, полученным методом стрик-камеры, при однопузырьковой СЛ в серной кислоте спектральный пик

континуума смещается из красной области в синюю за ~ 5 ns [7]. Наши измерения, выполненные с использованием растворов, в спектрах которых преобладает континуум (вода и 12 М раствор LiCl), показали, что красная вспышка континуума идет после синей с задержкой ~ 0.1 ns. Временные позиции пиков КФ на разных длинах волн для этих жидкостей видны на рис. 3. Каждая точка на графике получена на основе анализа ~ 500 корреляций.

Задержка определялась как половина разницы положений пиков корреляционной функции. Хотя задержки заметны на фоне разброса экспериментальных данных, их различие для двух исследованных жидкостей невелико. Средняя задержка, приведенная к $\Delta\lambda = 500$ nm, составляет 0.23 ns для воды и 0.14 ns для раствора LiCl. Если эффект будет зависеть от условий эксперимента, например от состава жидкости, то его следует отнести к природе СЛ, иначе — к измерительной аппаратуре, а именно к цветовому эффекту ФЭУ. Сравнение данных таблицы и рис. 3 показывает, что, если цветовой эффект и вносит вклад в увеличение задержки вспышек континуум—металл с ростом длины волны атомной линии, то незначительный. Поскольку излучение металла во всех случаях лежит в красной области спектра, а

для континуума использовалась синяя часть спектра СЛ, измеренные величины задержек следует уменьшить на величину 0.1 ns.

Впервые измерены задержки вспышек атомов Li, K и Rb относительно вспышки континуума при сонолюминесценции — максимум интенсивности вспышки атомов металла после максимума вспышки континуума. Установлено, что задержки увеличиваются в ряду $\text{Na} < \text{Li} < \text{K} < \text{Rb}$ от 0.1 до 0.8 ns, следуя уменьшению энергии возбуждения спектральной линии металла. Кроме того, оценена задержка вспышки континуума в красной области спектра относительно синей, которая для $\Delta\lambda = 500 \text{ nm}$ составила 0.23 ns для воды и 0.14 ns для концентрированного раствора LiCl.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках бюджетной темы № 124022100074-9.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] I. Ko, H.-Y. Kwak, J. Phys. Soc. Jpn., **79** (12), 124401 (2010). DOI: 10.1143/JPSJ.79.124401
- [2] D.J. Flannigan, K.S. Suslick, Phys. Rev. Lett., **99**, 134301 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.134301
- [3] М.В. Казачек, Т.В. Гордейчук, Оптика и спектроскопия, **132** (11), 1181 (2024). DOI: 10.61011/OS.2024.11.59508.7195-24 [M.B. Kazachek, T.V. Gordeychuk, Opt. Spectrosc., **132** (11), 1116 (2024).].
- [4] М.В. Казачек, Т.В. Гордейчук, Акуст. журн., **70** (4), 33 (2024). DOI: 10.31857/S0320791924040052 [M.V. Kazachek, T.V. Gordeychuk, Acoust. Phys., **70** (4), 619 (2024). DOI: 10.1134/S1063771024601778].
- [5] F. Lepoint-Mullie, N. Voglet, T. Lepoint, R. Avni, Ultrason. Sonochem., **8**, 151 (2001). DOI: 10.1016/S1350-4177(00)00030-4
- [6] М.В. Казачек, Т.В. Гордейчук, Оптика и спектроскопия, **131** (9), 1236 (2023). DOI: 10.21883/OS.2023.09.56610.5274-23 [M.V. Kazachek, T.V. Gordeychuk, Opt. Spectrosc., **131** (9), 1175 (2023). DOI: 10.61011/EOS.2023.09.57345.5274-23].
- [7] W. Chen, W. Huang, Y. Liang, X. Gao, W. Cui, Phys. Rev. E, **78**, 035301 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevE.78.035301