

02

Время-коррелированный счет фотонов для оценки длительности вспышек Na и континуума в спектрах многопузырьковой сонолюминесценции

© Т.В. Гордейчук, М.В. Казачек

Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения РАН,
690041 Владивосток, Россия

e-mail: tanya@poi.dvo.ru

Поступила в редакцию 05.06.2020 г.

В окончательной редакции 05.06.2020 г.

Принята к публикации 23.06.2020 г.

Методом время-коррелированного счета фотонов с использованием программного обеспечения оценены длительность и взаимная последовательность вспышек Na и континуума при облучении водных растворов NaCl и додецилсульфата Na ультразвуком частотой 20 kHz. Длительность вспышек Na определена как 5.1, 8.0 и 11.7 ns для растворов 5 M NaCl, 0.5 M NaCl и 5 mM додецилсульфата Na соответственно. Длительность вспышки континуума изменялась незначительно в пределах 2.1–2.9 ns для всех растворов. Обнаруженная тесная корреляция между вспышками Na и континуума позволяет заключить, что пузырьки, дающие оба типа вспышек, излучают их одновременно с измеренной задержкой ~ 0.5 ns для Na.

Ключевые слова: сонолюминесценция, длительность вспышки, время-коррелированный счет фотонов.

DOI: 10.21883/OS.2020.10.50020.169-20

Введение

Сонолюминесценция (СЛ) — слабое световое излучение — следствие эффективной концентрации энергии звука кавитационным пузырьком, когда его бурный, почти адиабатический коллапс сопровождается экстремально высокими температурами и давлениями. СЛ можно наблюдать от пузырьковых облаков (многопузырьковая СЛ — МПСЛ) или, в определенных экспериментальных условиях, от стабильно пульсирующего одиночного пузырька (СЛ одиночного пузырька — СЛОП) [1]. Спектры СЛОП представляют континуум, формируемый, как полагают, высокоэнергетическими процессами — тормозным излучением, тепловым излучением, излучением плазмы, что связывают с высокой сферичностью коллапса [2]. Спектры МПСЛ водных растворов, содержащих ионы металлов, наряду с широким континуумом, формируемым, кроме перечисленных процессов, молекулярной эмиссией [3], содержат выраженный пик около 310 nm, который относят к излучению ОН-радикала, и линии возбужденных состояний атомов металлов [4–6]. СЛ проявляется в виде коротких вспышек, коррелирующих с моментом нелинейного коллапса. Длительность излучаемого пакета фотонов, его форма, последовательность вспышек отдельных компонент спектра являются важными данными для изучения природы явления. Для оценки длительности вспышек СЛ были использованы три метода: прямые измерения осциллографом для МПСЛ в [7–12] и для СЛОП в [3]; с использованием стрик-камеры для СЛОП [13–16]; в [17,18] метод время-коррелированного счета фотонов (time-correlated single-photon counting — TCSPC) был

успешно применен для измерения длительности вспышки СЛОП.

Данные по длительности вспышек Na и континуума для режима МПСЛ представлены в [9,10,12]. В [9] длительность вспышек Na при МПСЛ раствора NaCl в этиленгликоле, насыщенном аргоном, оценена как 10 и 70 ns для высокой и низкой мощности ультразвука. В [10] для МПСЛ водного раствора NaCl в аргоне показано, что вспышки Na распределены по периоду ультразвука шире и хаотичнее, чем вспышки континуума. По результатам, представленным в [12] для водного раствора NaCl в ксеноне, можно видеть, что временной интервал между вспышками Na и континуума в пределах одного периода ультразвука может превышать 25 ns. Синхронные измерения вспышек Na и континуума для пузырька, генерированного лазером, были проведены в [19]. Результаты показали, что эмиссия Na опережает вспышку континуума на несколько десятков ns. Данные по последовательности вспышек Na и континуума при СЛ в литературе отсутствуют.

Сложность в получении данных по длительности и последовательности вспышек для многопузырьковых систем заключается, главным образом, во временной несогласованности вспышек отдельных пузырьков и малом количестве фотонов в вспышке. Время-коррелированный счет импульсов в измерительных каналах успешно используется в ядерной физике для анализа случайных событий радиоактивного распада. Этот метод кажется весьма приемлемым для извлечения данных о вспышках, излучаемых одним „среднестатистическим пузырьком“ в многопузырьковой системе.

В настоящей работе длительность импульсов СЛ измерена методом время-коррелированного счета фотонов с использованием программного обеспечения. Разработанный метод позволил не только оценить длительность вспышек Na и континуума, но и установить последовательность высвечивания этих компонент спектра в одном акте излучения при МПСЛ водных растворов NaCl и додецилсульфата Na.

Экспериментальная часть

Экспериментальная установка для измерения спектров МПСЛ, описание которой приводилось многократно [2,20], дополнена счетчиком корреляций, построенном на основе цифрового осциллографа RIGOLDS1104Z и компьютера [21]. Схема установки представлена на рис. 1. Водные растворы NaCl и додецилсульфата Na насыщали аргоном 2h до и в течение всего эксперимента в 0.5L склянке Дрекселя, помещенной в баню охлаждающего термостата Julabo F12. Додецилсульфат Na (SDS) относится к поверхностно-активным веществам (ПАВ). Раствор непрерывно прокачивали через термостатируемую ультразвуковую ячейку из нержавеющей стали (внутренний диаметр 20 mm, объем 50 mL) с помощью перистальтического насоса (скорость прокачки ~ 1 mL/s). Температура растворов поддерживалась 10°C . Частота ультразвука составляла 20 kHz, общую поглощенную мощность 18 W определяли по показаниям генератора VC-750. Расстояние между поверхностью наконечника пьезокерамического излучателя (диаметр 13 mm) и кварцевым окном ячейки составляло 100 mm.

Оптические фильтры использовали для выделения необходимого спектрального диапазона: „красный“ фильтр с длиной волны среза 550 nm для выделения эмиссии Na (*D*-линия ~ 590 nm) или „синий“ фильтр с полосой пропускания 350–430 nm для выделения эмиссии континуума. Спектры пропускания фильтров в сравнении с МПСЛ-спектрами низкого разрешения (2.9 nm) исследованных растворов показаны на рис. 2. Поскольку излучение Na дает основной вклад в полосу пропускания красного фильтра, можно говорить только об эмиссии Na для данного спектрального диапазона. Фильтры устанавливали в позициях F1-F4 в различных комбинациях. Плоская поверхность фильтра в позиции F3 служила в качестве полупрозрачного зеркала, делящего световой пучок между двумя фотоумножителями (PMT1 и PMT2). Область чувствительности фотоумножителей 200–750 nm. Фотоумножители работали в режиме счета одиночных фотонов.

Корреляционной функцией назовем зависимость числа задержек между импульсами в двух каналах от величины задержки. Для измерения автокорреляционных функций между фотонными импульсами, относящимися к эмиссии Na или эмиссии континуума (назовем их „Na-Na“ и „cont-cont“), на входы обоих фотоумножи-

телей одновременно подавали свет одного и того же спектрального диапазона. Для этого соответствующий фильтр устанавливали в позицию F1. В позицию F3 устанавливали нейтральный фильтр, позиции F2, F4 были пустыми. Для определения корреляционных функций между фотонными импульсами различных типов эмиссии (назовем их „Na-cont“ и „cont-Na“) красный и синий фильтры устанавливали в позициях F2 и F3 соответственно или в обратном порядке, позиции F1, F4 были пустыми. Между PMT2 и входом осциллографа была добавлена постоянная линия задержки (кабель длиной 6 m), что давало задержку сигнала примерно в 30 ns. Это типичное схемотехническое решение в методике задержанных совпадений применяется для отстройки от помех синфазного типа. Сигналы подавали на входы двух каналов осциллографа. Параллельно входам осциллографа включали подстроечные нагрузочные сопротивления $50\ \Omega$. Сигнал, поступающий с фотоумножителей на входы осциллографа, представлял собой импульсы отрицательной полярности амплитудой 2–5 mV, длительностью 4–8 ns с крутым передним фронтом длительностью менее 1 ns. Частота импульсов зависела от интенсивности СЛ и изменялась в пределах от 100 Hz до 100 kHz, частота темнового счета — 100–300 Hz. Выбор канала для синхронизации осциллографа не имел значения, так как длина сигнала, передаваемого из осциллографа в компьютер, была достаточной для нахождения импульсов в обоих каналах. Управление осциллографом осуществлялось с компьютера с помощью авторской программы со следующими функциями: задание режима работы осциллографа, многократное чтение отрезков сигнала с осциллографа, установка порогов и анализ импульсов в двух каналах, вычисление, накопление, сохранение корреляций между импульсами, вывод на экран корреляционных функций [21]. Программа написана на языке Visual Basic и работает в виде макроса внутри файла Microsoft Excel.

Алгоритм нахождения зависимости между потоками импульсов, приходящими на два канала осциллографа, следующий. Корреляционная функция $k_{12}(\tau)$ вычислялась по временным отрезкам сигналов $f_1(t)$ и $f_2(t)$, прочитываемых с осциллографа. Здесь $f(t)$ — амплитуда сигнала, индексы 1, 2 — номера каналов. Отрезки сигнала представляли собой массивы из $M = 60000$ точек. Длина каждой точки равнялась времени оцифровки и составляла 2 ns. Соответственно длина каждого отрезка сигнала равнялась $120\ \mu\text{s}$. Функция $k_{12}(\tau)$ дает зависимость числа событий „импульс в 1 канале и, через время τ , импульс во втором канале“ от временного интервала τ между импульсами. Для каждого канала задаем порог g и условие наличия импульса во временной точке t следующим образом: если $f(t_{m-1}) \geq g$ и $f(t_m) < g$, то импульс есть. Далее, полагаем для произведения функций $f_1 f_2 = 1$, если импульсы совпадают, и $f_1 f_2 = 0$, если нет. Для дискретных значений τ и t используем следующую форму записи корреляционной

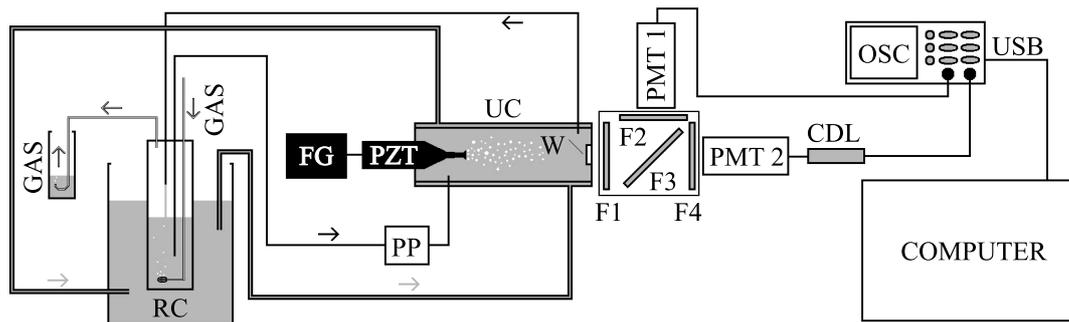


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: UC — ультразвуковая ячейка, FG — генератор ультразвука, PZT — излучатель, PP — перистальтический насос, RC — термостат, W — кварцевое окно, F1, F2, F3, F4 — гнезда для оптических фильтров, PMT1, PMT2 — фотомножители, CDL — линия задержки, OSC — цифровой осциллограф.

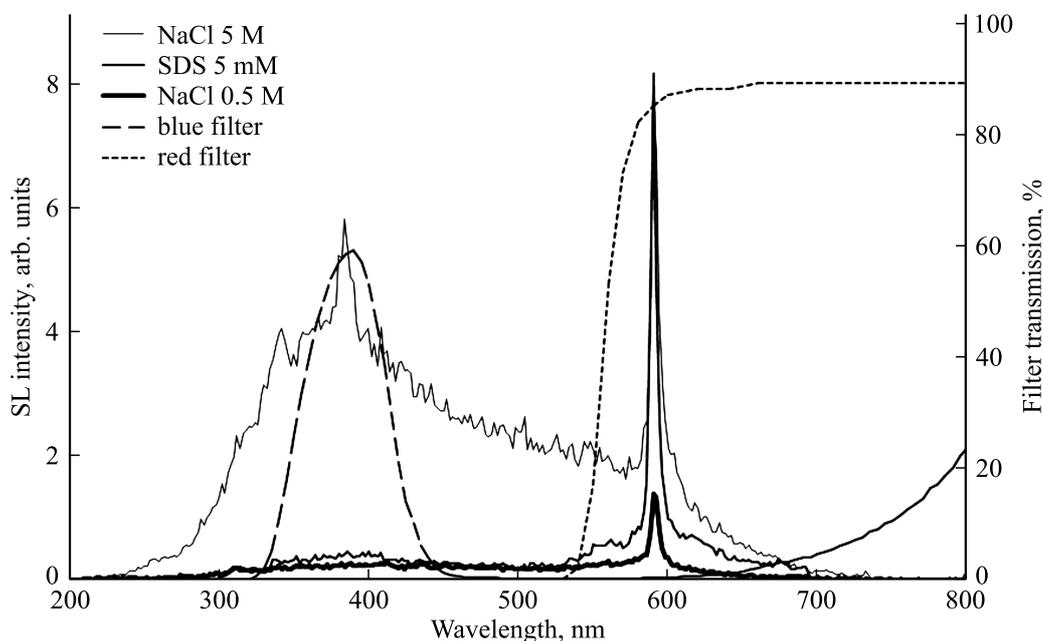


Рис. 2. Спектры МПСЛ насыщенных Ag водных растворов 5 M NaCl, 5 mM SDS, 0.5 M NaCl и спектры пропускания красного и синего фильтров.

функции:

$$k_{12}(\tau) = \sum_{m=1}^M f_1(t_m) f_2(t_{m+\tau}). \quad (1)$$

Перебирая значения m в цикле от 1 до M и запоминая интервалы τ между импульсами в каналах 1 и 2, заполняем массив $k_{12}(\tau)$. После этого считываем следующие отрезки сигналов $f_1(t)$ и $f_2(t)$. Каждый последующий отрезок сигнала не является прямым продолжением предыдущего, так как на передачу сигнала и его обработку требуется время. Однако для целей корреляционного анализа процессов много меньшей длительности (1–100 ns — ожидаемая нами длительность), чем длительность отрезка сигнала в 120 μ s, это несущественно. Чтение отрезков проводили заданное число раз, после чего накопленную функцию $k_{12}(\tau)$ выводили на график. Построенный нами алгоритм имеет только один цикл

обработки массивов $f_1(t)$ и $f_2(t)$ и требует времени вычисления $o(M)$. Он имеет преимущество перед алгоритмом прямого перемножения функций f_1 и f_2 по формуле (1), который требует двойного цикла по m и τ и времени вычисления $o(M^2)$ [22]. В нашем случае время вычисления корреляционных функций оказалось на порядок меньше времени передачи сигнала по кабелю USB. Скорость передачи сигнала в формате USB1.0, поддерживаемом осциллографом, оказалась лимитирующим по времени звеном. Таким образом, недостатком является низкий коэффициент использования времени эксперимента (0.1%, низкая временная эффективность нашего счетчика корреляций), что не является существенным для исследуемых процессов, когда время регистрации сигнала не критично.

Для проверки математической части программы была написана процедура генерации псевдослучайных им-

пульсов на основе функции случайных чисел, имеющей в „VisualBasic“. Закономерности совпали с ожидаемыми для случайных импульсов. Для тестирования счетчика корреляций на световых импульсах использовали импульсный генератор RIGOLD G4062 и излучающие светодиоды. Ширина корреляционной функции соответствовала длительности вспышки диода (10–16 ns) [21]. Ширину „собственной“ корреляционной функции счетчика определяли методом синхронных импульсов, для чего импульсы с фотоумножителя подавали на первый вход осциллографа, тогда как второй вход был соединен с первым через линию постоянной задержки. Ширина, рассчитанная гауссовым заполнением, составила 1.7 ns, что определяется временем оцифровки.

Наши рассуждения о возможности применения время-корреляционного анализа к СЛ многопузырьковых систем следующие. Пусть в облаке, состоящем из 1000 пузырьков, каждый пузырек дает в одной вспышке 1000 фотонов, всего 10^6 фотонов. Заметим, что для СЛОП число фотонов за вспышку было оценено как $\sim 10^6$ [23]. Допустим, что вспышка длится 50 ns. Также допустим, что пузырьки вспыхивают беспорядочно, и вспышки распределены равномерно по периоду ультразвука (50 μ s для частоты 20 kHz). Последнее допущение основано на факте, что вспышки МПСЛ занимают большую часть периода [7,10]. Предположим, что из 1000 фотонов мы можем зафиксировать только около 1 в виде импульса на фотоумножителе, учитывая апертуру наблюдения, потери на оптических поверхностях, квантовую эффективность фотокатода, т.е. всего 1000 из 10^6 фотонов.

Очевидно, что есть 1 шанс из 1000, что два зафиксированных фотона принадлежат одному и тому же пузырьку, нежели различным пузырькам. Соответственно из тысячи накопленных корреляций мы имеем одну между импульсами от фотонов одного и того же „отдельного“ пузырька, а 999 корреляций — от разных пузырьков. Корреляции импульсов от отдельных пузырьков должны находиться в диапазоне задержек 0–50 ns, корреляции импульсов от разных пузырьков будут распределены по диапазону задержек 0–50 μ s. Таким образом, корреляционная функция будет иметь пик шириной 50 ns, вдвое превышающий фон. Если длительность вспышки меньше 50 ns, эффективность время-корреляционного анализа будет только повышаться, так как пик корреляционной функции будет еще уже и выше. Специально заметим, что в эксперименте мы получаем пики корреляционных функций с амплитудами, в десятки раз превышающими фон.

Результаты

На рис. 3 показаны скриншоты с экрана осциллографа с изображением импульсов МПСЛ раствора SDS при одновременной подаче импульсов с обоих фотоумножителей на входы осциллографа. Отчетливо

длительность вспышек и задержка между вспышками Na и континуума при МПСЛ насыщенных Ag водных растворов NaCl и SDS

Вспышка	NaCl, 5 М	NaCl, 0.5 М	SDS, 5 mM
Na	5.1 ns	8.0 ns	11.7 ns
Континуум	2.1 ns	2.1 ns	2.9 ns
Задержка	0.6 ns	0.4 ns	0.6 ns

видно различное распределение импульсов по временам задержки при облучении фотоумножителей светом спектрального диапазона 350–430 nm (диапазон континуума, рис. 3, a) и 550–750 nm (диапазон, включающий линию Na, рис. 3, b). Импульсы натрия локализованы в диапазоне задержек ~ 50 ns, а импульсы континуума — в диапазоне ~ 20 ns.

Автокорреляционные функции фотонных импульсов Na и континуума показаны на рис. 4. Ширина на полувысоте (FWHM) пика функции сопоставляется с длительностью вспышки от одного „статистически среднего“ пузырька. Пьедестал корреляционной функции с низким значением амплитуды иллюстрирует несовпадающие вспышки от многих разных пузырьков. FWHM и положение пика вычисляли методом гауссова заполнения кривой функции. Из полученного значения вычитали значение собственной функции счетчика (1.7 ns). Учитывая, что ширина свертки двух гауссовых функций в $\sqrt{2}$ раз больше, чем для оригинальных функций, FWHM делили на $\sqrt{2}$. Результаты показывают, что для всех исследованных растворов длительность вспышки континуума различается несущественно, но заметно меньше длительности вспышки натрия. Длительность вспышки натрия различается для различных растворов (таблица).

Корреляционные функции между фотонными импульсами Na и континуума (назовем их „Na-cont“ и „cont-Na“) получены при перемене местами светофильтров в позициях F2 и F3 (рис. 1) и представлены на рис. 5. Сдвиг между пиками функций соответствует удвоенной задержке между импульсами разного типа (таблица). Сдвиг наблюдается систематически и равен ~ 1 ns. Поскольку длительность вспышек значительно превышает наблюдаемый сдвиг, очевидно, что вспышки Na и континуума перекрываются во времени. Таким образом, результаты показывают, что Na и континуум высвечиваются практически одновременно, возможно с небольшой задержкой ~ 0.5 ns для натрия.

Обсуждение

Механизмы восстановления-возбуждения-излучения атомов металлов при СЛ растворов их нелетучих соединений (как и локализация этих процессов в кавитационной области) являются предметом исследования и дискуссий. Рассматриваются две возможные зоны

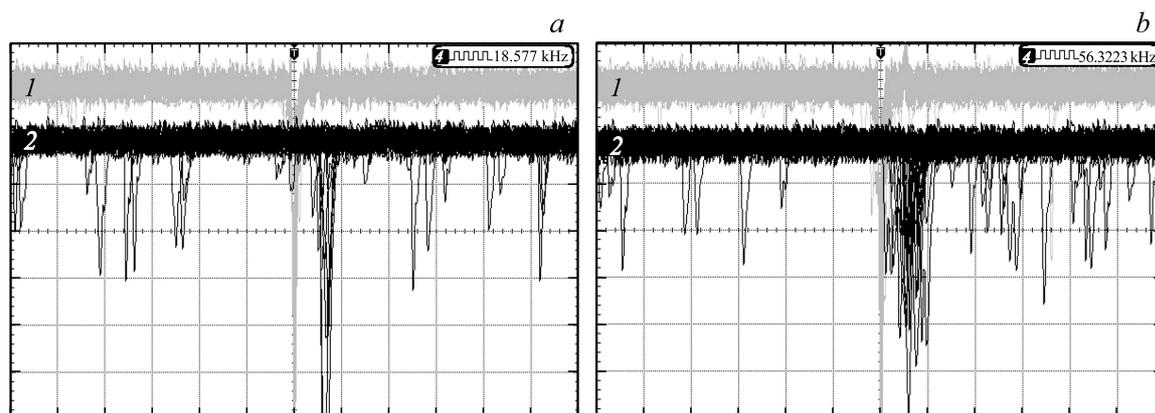


Рис. 3. Множественные скриншоты экрана осциллографа с изображением фотонных импульсов при МПСЛ насыщенного Ar водного раствора 5 mM SDS: *a* — импульсы эмиссии континуума и *b* — импульсы эмиссии Na. Номера 1 и 2 обозначают различные каналы осциллографа. Горизонтальная шкала 50 ns/div. Синхронизация по первому каналу.

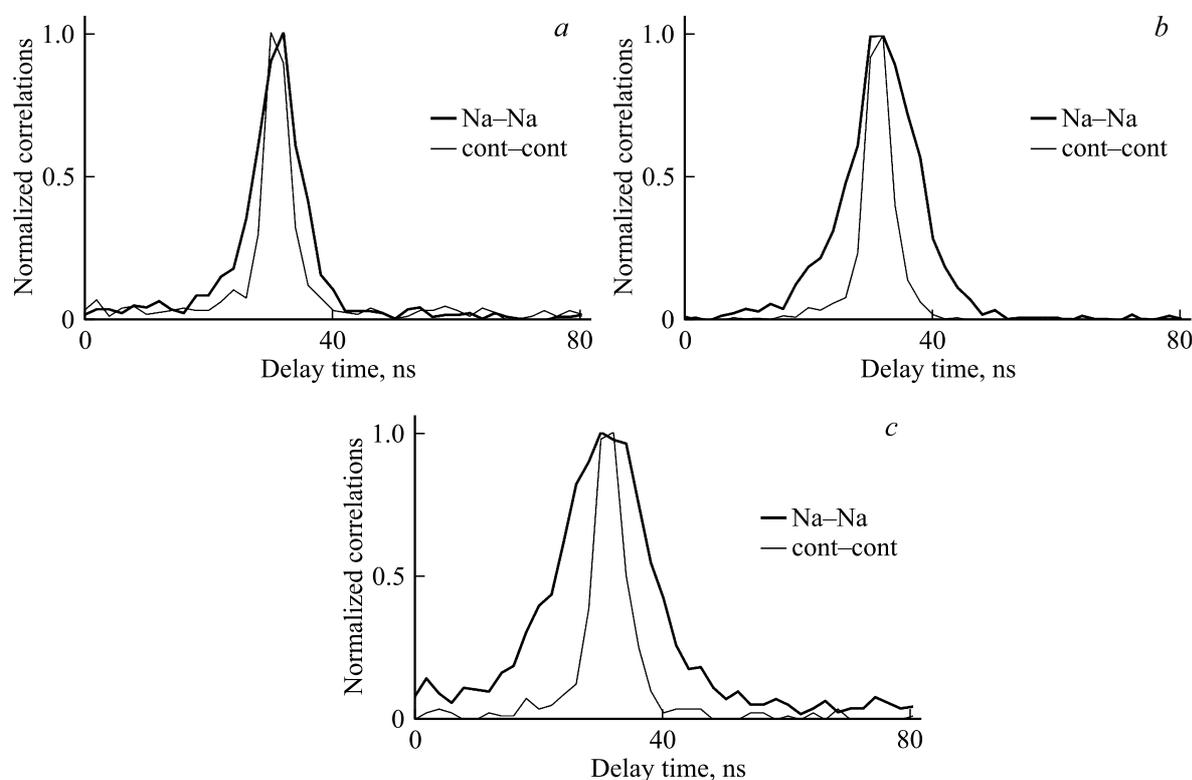


Рис. 4. Нормализованные автокорреляционные функции фотонных импульсов Na и континуума при МПСЛ насыщенных Ar водных растворов: *a* — 5 M NaCl, *b* — 0.5 M NaCl, *c* — 5 mM SDS.

эмиссии — граница раздела пузырек/раствор и внутренний объем пузырька. Соответственно предложены две модели — оболочечная („shell model“) и капельная („injected droplet model“) [24,25]. Согласно первой модели, эмиссия атомов щелочных металлов происходит из тонкого слоя жидкости непосредственно на границе с газовой фазой, когда ионы металла восстанавливаются с дальнейшим электронным возбуждением через реакции с радикалами, генерируемыми во время коллапса. По капельной модели эмиссия происходит из газовой

фазы внутри пузырька, куда нелетучие ионы металла попадают с наночастицами раствора до или после коллапса. Капли возникают в результате развития поверхностной неустойчивости и/или коалесценции и фрагментации пузырьков в пузырьковом облаке. Высокая температура на пике коллапса вызывает термолиз соли с последующим формированием электронно-возбужденных состояний атомов металла.

Линии щелочных металлов в спектрах МПСЛ имеют сложный профиль, отличный от спектра в пламени.

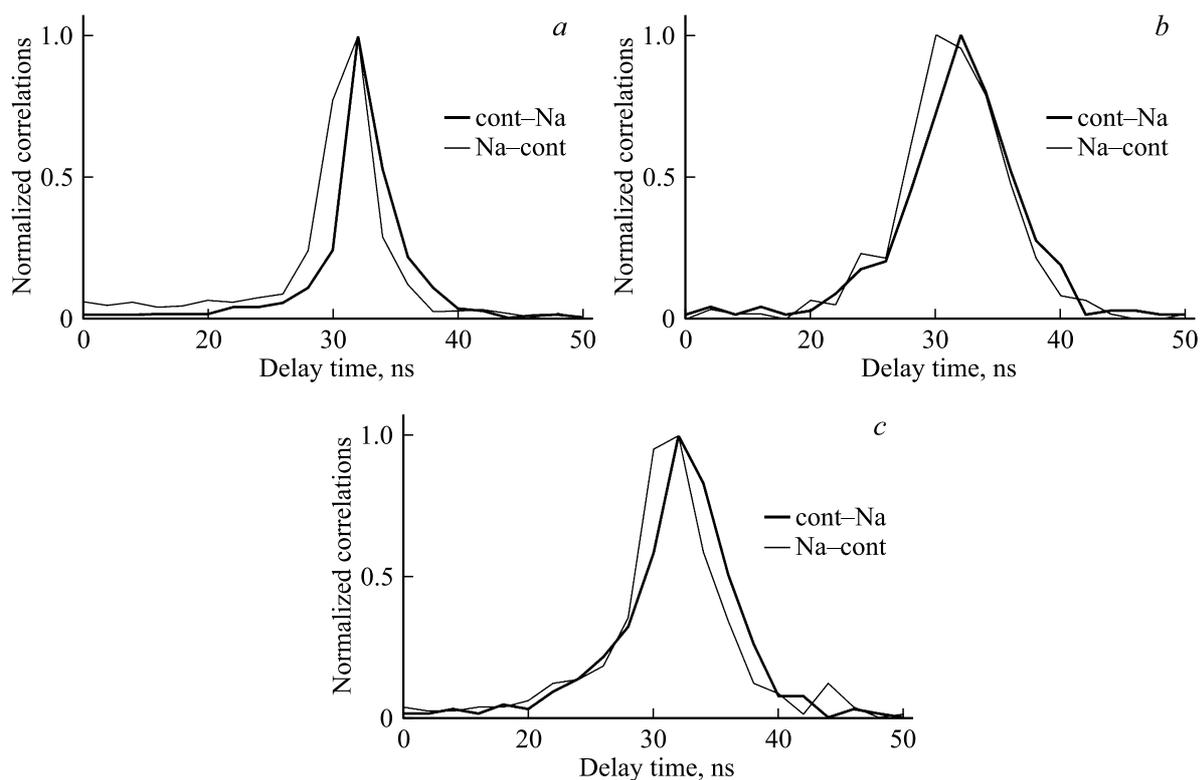


Рис. 5. Нормализованные корреляционные функции фотонных импульсов Na и континуума при МПСЛ насыщенных Ag водных растворов: *a* — 5 M NaCl, *b* — 0.5 M NaCl, *c* — 5 mM SDS.

В МПСЛ-линиях Na и K выделяют две компоненты, перекрывающие друг друга. Излучение несдвинутой узкой компоненты, соответствующей линиям в пламени, возможно только из среды с плотностью, соизмеримой с нормальной, что непонятно. Форма широкой асимметрично сдвинутой компоненты объяснена интегральным характером спектра, когда излучение происходит из среды с изменяющейся плотностью [5]. В [26] экспериментально показано, что голубой сателлит, наблюдаемый у МПСЛ-линии металлов, и широкая компонента излучаются из газовой фазы и внутри пузырька. Также предложен механизм, включающий реакции с H- и OH-радикалами по схеме $\text{OH} + \text{H} + \text{Na} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^*$. Радикалы H- и OH- образуются на финальной стадии коллапса, когда почти адиабатическое сжатие формирует в жидкости микрообласти („hot-spots“) с экстремальными температурами и плотностями. В последних экспериментальных работах в кавитационном облаке наблюдали пространственное разделение областей с преимущественной эмиссией континуума и металлов. Это наблюдение привело к разделению пузырьков на сонолюминесцентные, излучающие континуум, и хемилюминесцентные, когда возбуждение металлов происходит в основном через химические реакции, а не вследствие высоких температур. Как продемонстрировано в [27], локализация хемилюминесцентных пузырьков (области с активным образованием OH-радикалов) внутри облака совпадает с областями, где наблюдается излучение Na.

Кроме этого, как показано в [28], сонолюминесцентные пузырьки локализованы в области с высокой плотностью звуковой энергии близко к излучающей поверхности ультразвукового преобразователя. В то же время хемилюминесцентные пузырьки, излучающие линию Na, наблюдаются вдоль стримеров за пределами области интенсивного звука. Аналогичный эффект наблюдался в [10]. Такое разделение объяснено, в частности, более стабильной поверхностью пузырьков при пульсациях в плотном пузырьковом облаке, что препятствует попаданию металла в пузырек вместе с наночастицами раствора.

С другой стороны, эмиссия Na наблюдалась от „стабильного“ люминесцирующего пузырька в экспериментах с одиночным пузырьком [9,25,29,30]. Также имеются косвенные свидетельства, что, по крайней мере, в водных растворах SDS возбужденные состояния атомов Na должны формироваться непосредственно на границе пузырек/раствор (на поверхности пузырька), чтобы участвовать в актах излучения [26,30]. Авторы [31] показали, что добавление ионов Zn^{2+} в раствор SDS приводит к подавлению линии Na в МПСЛ-спектре. Авторы обоснованно заключили, что замещение ионов Na^+ двухвалентными ионами Zn^{2+} непосредственно на отрицательно заряженной поверхности пузырька не должно влиять на концентрацию ионов Na^+ в растворе вблизи границы пузырек/раствор и, следовательно, на попадание ионов Na^+ внутрь пузырька по капельному механизму. Отметим, что условия на границе различны

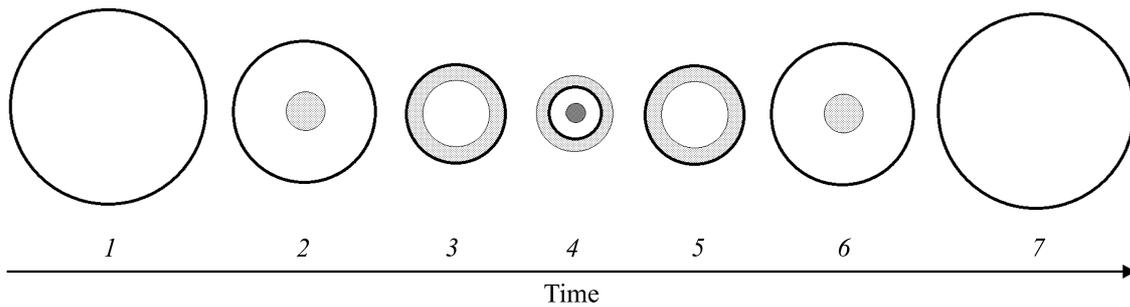


Рис. 6. Схематическое представление эволюции возможных зон эмиссии Na (светло-серый) и континуума (темно-серый) близко к пику коллапса. Временные точки 1, 7 — температура низкая для эмиссии; временные точки 2, 6 — условия для эмиссии Na в центре пузырька; временные точки 3, 5 — температура в центре высокая для эмиссии Na и низкая для эмиссии континуума, условия в приграничном слое подходят для эмиссии Na; временная точка 4 — условия в центре пузырька запускают процессы излучения континуума, в то же время быстрый нагрев поверхности пузырька сдвигает границу внутрь раствора, оставляя ионы Na^+ в слое перегретой жидкости, который становится возможной зоной эмиссии.

в растворах ПАВ и галогенидов щелочных металлов. Раствор NaCl характеризуется отрицательной адсорбцией по отношению к воде, что приводит к формированию на границе раздела тонкого слоя в несколько молекул, состоящего только из воды. Адсорбция молекул ПАВ на поверхности пузырька изменяет ситуацию, увеличивая концентрацию Na^+ вблизи поверхности пузырька. Как показано в [20], присутствие любого типа ПАВ в водном растворе NaCl приводит к росту эмиссии Na, и, что важно, этот эффект значителен для неионогенных ПАВ.

Таким образом, обе модели имеют экспериментальные свидетельства. В то же время нет данных, опровергающих возможность эмиссии из обеих зон — границы пузырек/раствор и газовой фазы внутри пузырька.

Вернемся к результатам рис. 4 и 5. Корреляционные функции „Na-cont“ и „cont-Na“ (рис. 5) измерены по фотонным импульсам, приходящим каждый раз от отдельного пузырька, т. е. относятся к пузырькам, дающим оба типа эмиссии. Почти одновременно наблюдается излучение Na и континуума (вблизи пика коллапса с незначительной задержкой для Na). Корреляционные функции „Na-Na“ и „cont-cont“ (рис. 4) измерены для фотонных импульсов, которые могут быть излучены как отдельным пузырьком, так и различными пузырьками. Независимо от этого эмиссия Na занимает более длительный временной интервал, нежели эмиссия континуума. Длительность вспышки континуума различается незначительно для исследованных растворов, длительность вспышки Na наибольшая в растворе SDS.

Различие в длительностях вспышек Na и континуума можно объяснить, опираясь на хорошо известный в эмиссионной спектроскопии факт, который по какой-то причине не был учтен в других работах по этой теме. Высокая температура не является благоприятной для эмиссии Na. Температура, при которой интенсивность линии Na максимальна, составляет 1700–1900 К [32,33]. Это следует из хорошо известной закономерности

$$I \sim N(1 - X) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (2)$$

Здесь I — интенсивность линии, N — количество атомов, X — степень ионизации, E — энергия возбуждения, T — температура.

Температура в пузырьке близко к пику коллапса имеет радиальное распределение. В соответствии с [34], когда пиковая температура в центре пузырька приближается к 5000 К, температура тонкого слоя жидкости, непосредственно окружающего сжимающийся пузырек, достигает величины ~ 1900 К. Эта стадия коллапса может длиться несколько наносекунд (~ 20 ns для режима СЛОП [35]). В пограничном слое формируются условия, являющиеся сверхкритическими для воды (647 К и 218 atm), когда ионы Na^+ , лишившись гидратной оболочки, могут восстанавливаться, например, по механизмам, предложенным в [4,31]. Таким образом, благоприятные для эмиссии Na условия формируются в процессе коллапса как в приповерхностном слое, так и в центре пузырька до и после максимального сжатия, когда пузырьку требуется некоторое время для остывания, которое может также составить несколько наносекунд. Если принять механизм возбуждения Na через реакции с H- и OH-радикалами [26], отметим, что время жизни радикалов может составлять несколько микросекунд как в газовой, так и в жидкой фазах [36]. Соответственно радикалы могут сохраняться в зоне эмиссии на фазе расширения и участвовать в процессах возбуждения атомов металла. Излучение континуума требует более высоких температур, происходит на пике коллапса из газовой фазы, когда инициативу перехватывают более высокоэнергетические процессы. Температурные условия для эмиссии Na формируются близко к пику коллапса в различных зонах, эти процессы длятся дольше. Это объясняет большую длительность вспышки Na. Примерная схема эволюции зон эмиссии Na объясняет полученные результаты (рис. 6).

Наличием благоприятных температурных условий для эмиссии Na можно объяснить и деление пузырьков на сонолюминесцентные (излучающие только континуум) и хемилуминесцентные (излучает металл). Сонолюми-

несцентные пузырьки „слишком горячие“ для эмиссии Na. Большая длительность вспышки Na в растворе SDS вероятно объясняется специфическими условиями на границе, связанными с адсорбцией молекул ПАВ, и требует дальнейшего исследования.

Заключение

Длительность вспышек Na и континуума при МПСЛ водных растворов 0.5 M NaCl, 5 M NaCl, 5 mM SDS оценена методом время-корреляционного счета одиночных фотонов по автокорреляционным функциям, измеренным по фотонным импульсам одного типа эмиссии (Na или континуум), регистрируемым двумя фотоумножителями. Длительность вспышек континуума составила 2.1–2.9 ns для всех растворов, тогда как длительность вспышек Na определена как 5.1, 8.0 ns для растворов NaCl различной концентрации и 11.7 ns для раствора SDS. Расчет корреляций между фотонными импульсами Na и континуума показал, что во всех случаях вспышки происходят почти одновременно с задержкой ~ 0.5 ns для Na. Большая длительность вспышек Na объяснена определенными температурными условиями, при которых эмиссия максимальна и которые формируются в различных зонах (газовой фазе и на границе раздела пузырек/раствор) и в более длительном временном промежутке по сравнению с условиями для излучения континуума.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Suslick K.S., Crum L.A.* // Handbook of Acoustics. / Ed by Crocker M.J. NY: Wiley, 1998. P. 242.
- [2] *Didenko Y.T., Gordeychuk T.V.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 5640. doi 10.1103/PhysRevLett.84.5640
- [3] *Диденко Ю.Т., Пугач С.П., Гордейчук Т.В.* // Опт. и спектр. 1996. Т. 80. № 6. С. 913; *Didenko Yu.T., Pugach S.P., Gordeychuk T.V.* // Opt. Spectrosc. 1996. V. 80. N 6. P. 821.
- [4] *Гордейчук Т.В., Казачек М.В.* // Опт. и спектр. 2009. Т. 106. № 2. С. 274; *Gordeychuk T.V., Kazachek M.V.* // Opt. Spectrosc. 2009. V. 106. N 2. P. 238. doi 10.1134/S0030400X09020143
- [5] *Казачек М.В., Гордейчук Т.В.* // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. № 6. С. 39; *Kazachek M.V., Gordeychuk T.V.* // Tech. Phys. Lett. 2011. V. 37. P. 262. doi 10.1134/S1063785011030242
- [6] *Казачек М.В., Гордейчук Т.В.* // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. № 21. С. 76; *Kazachek M.V., Gordeychuk T.V.* // Tech. Phys. Lett. 2013. T. 39. N 11. C. 972. doi 10.1134/S1063785013110060
- [7] *Jarman P.* // Proc. Phys. Soc. 1958. V. 73. P. 628.
- [8] *Matula T.J., Roy R.A., Mourad P.D.* // J. Acoust. Soc. Am. 1997. V. 101. P. 1994. doi 10.1121/1.418241
- [9] *Giri A., Arakeri V.H.* // Phys. Rev. E. 1998. V. 58. P. 2713. doi 10.1103/PhysRevE.58.R2713
- [10] *Abe S., Choi P.-K.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2009. V. 48. P. 07GH02(3). doi 10.1143/JJAP.48.07GH02
- [11] *Kai Y., Maimaitiming M., Ying Z.C., Rong Z.Q., Yu A.* // AIP Conf. Proc. 2012. V. 1474. P. 103. doi 10.1063/v1474.frontmatter
- [12] *Nakajima R., Hayashi Y., Choi P.K.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2015. V. 54. P. 07HE02(7). doi 10.7567/JJAP.54.07HE02
- [13] *Moran M.J., Haigh R.E., Lowry M.E., Sweider D.R., Marston J.T., Lewia S.D., Atchley A.A., Gaitan D.F., Maruyama X.K.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1995. V. 96. P. 651. doi 10.1016/0168-583X(95)00241-3
- [14] *Pecha R., Gompf B., Nick G., Wang Z.Q., Eisenmenger W.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. P. 717. doi 10.1103/PhysRevLett.81.717
- [15] *Chen W., Huang W., Liang Y., Gao X., Cui W.* // Phys. Rev. E. 2008. V. 78. P. 035301(4). doi 10.1103/PhysRevE.78.035301
- [16] *Huang W., Chen W., Cui W.* // J. Acoust. Soc. Am. 2009. V. 125(6). P. 3597. doi 10.1121/1.3126943
- [17] *Gompf B., Gunther R., Nick G., Pecha R., Eisenmenger W.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. P. 1405. doi 10.1103/PhysRevLett.79.1405
- [18] *Hiller R.A., Putterman S.J., Weninger K.R.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 1090. doi 10.1103/PhysRevLett.80.1090
- [19] *Chu H.C., Vo S., Williams G.A.* // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 204301(4). doi 10.1103/PhysRevLett.102.204301
- [20] *Гордейчук Т.В., Казачек М.В.* // ЖФХ. 2019. Т. 93. № 5. С. 793. doi 10.1134/S004445371905011X; *Gordeychuk T.V., Kazachek M.V.* // Rus. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. N 5. P. 1000. doi 10.1134/S003602441905011X
- [21] *Казачек М.В., Гордейчук Т.В.* // ПТЭ. 2019. № 1. С. 28. doi 10.1134/S0032816219010117; *Kazachek M.V., Gordeychuk T.V.* // Instrum. Exp. Tech. 2019. V. 62. P. 26. doi 10.1134/S0020441219010081
- [22] *Казачек М.В., Гордейчук Т.В.* // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. № 6. С. 11. doi 10.21883/PJTF.2020.06.49157.17946; *Kazachek M.V., Gordeychuk T.V.* // Tech. Phys. Lett. 2020. V. 46. N 3. P. 265. doi 10.1134/S1063785020030232
- [23] *Hiller R., Putterman S.J., Barber B.P.* // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. N 8. P. 1182. doi 10.1103/PhysRevLett.69.1182
- [24] *Suslick K.S., Eddingsaas N.C., Flannigan D.J., Hopkins S.D., Xu H.* // Ultrason. Sonochem. 2011. V. 18. P. 842. doi 10.1016/j.ultsonch.2010.12.012
- [25] *Flannigan D.J., Suslick K.S.* // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. N 13. P. 134301(4). doi 10.1103/PhysRevLett.99.134301
- [26] *Lepoint-Mullie F., Voglet N., Lepoint T., Avni R.* // Ultrason. Sonochem. 2001. V. 8. N 2. P. 151. doi 10.1016/s1350-4177(00)00030-4
- [27] *Sunartio D., Yasui K., Tuziuti T., Kozuka T., Iida Y., Ashokkumar M., Grieser F.* // Chem. Phys. Chem. 2007. V. 8. N 16. P. 2331. doi 10.1002/cphc.200700426
- [28] *Xu H., Eddingsaas N.C., Suslick K.S.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 6060. doi 10.1021/ja900457v

- [29] *Schneider J., Pflieger R., Nikitenko S., Shchukin D., Mohwald H.* // *J. Phys. Chem. A.* 2011. V. 115. N 2. P. 136. doi 10.1021/jp1083339
- [30] *Matula T.J., Roy R.A., Mourad P.D., McNamara W.B., Suslick K.S.* // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 75. P. 2602. doi 10.1103/PhysRevLett.75.2602
- [31] *Sostaric J.Z., Ashokkumar M., Grieser F.* // *Langmuir.* 2016. V. 32(47). P. 12387. doi 10.1021/acs.langmuir.6b01633
- [32] *Woldring M. G.* // *Anal. Chim. Acta.* 1953. V. 8. P. 150. doi 10.1016/S0003-2670(00)87624-2
- [33] *Alkemade C.Th.J., Hollander Tj., Snelleman W., Zeegers P.J.Th.* *Metal Vapours in Flames.* Pergamon Press, 1982. 1033 p. doi 10.1002/bbpc.19830871140
- [34] *Suslick K.S., Hammerton D.A., Cline R.E.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1986. V. 108. P. 5641.
- [35] *Brenner M.P., Hilgenfeldt S., Lohse D.* // *Rev. Mod. Phys.* 2002. V. 74. P. 425. doi 10.1103/RevModPhys.74.425
- [36] *Кондратьев В.Н.* Свободный гидроксил. М.: Государственное объединенное научно-техническое издательство. Редакция химической литературы, 1939. 138 с.