

02

## Определение времени жизни люминесценции $\text{Ce}^{3+}$ методом время-коррелированного счета фотонов при сонолюминесценции водного раствора $\text{CeCl}_3$

© М.В. Казачек, Т.В. Гордейчук<sup>✉</sup>

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

<sup>✉</sup> e-mail: tanya@poi.dvo.ru

Поступила в редакцию 24.05.2021 г.

В окончательной редакции 24.05.2021 г.

Принята к публикации 04.06.2021 г.

С помощью счетчика корреляций одиночных фотонов разделены по времени вспышки сонолюминесценции и сонофотолюминесценции водного раствора 0.1 М  $\text{CeCl}_3$ . Корреляционным методом определено время жизни люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  33 ns, что соответствует значению, измеренному традиционными методами спектроскопии с временным разрешением. Форма вспышки люминесценции — экспоненциальное затухание — подтверждена численным моделированием корреляционной функции.

**Ключевые слова:** сонолюминесценция, корреляционный метод, время жизни люминесценции.

DOI: 10.21883/OS.2021.09.51342.2328-21

### Введение

Явление сонолюминесценции (СЛ) — слабого свечения жидкостей в ультразвуковом поле — связывают с нелинейным коллапсом микроскопических пузырьков [1]. Высвечивание СЛ происходит из горячих областей внутри пузырьков, что объясняют почти адиабатическим сжатием газопарового содержимого пузырька. Длительность вспышки СЛ, определенная различными методами, составляет менее 1 ns [2]. Спектр излучаемого света представляет непрерывную кривую в диапазоне от инфракрасной области с подъемом интенсивности в ультрафиолетовой области.

В спектрах СЛ водных растворов солей лантанидов зарегистрированы полосы высвечивания  $d-f$ - и  $f-f$ - переходов их ионов [3–5]. Показано, что ионы могут возбуждаться неупругими соударениями внутри пузырька, попадая в пузырек с нанокляпями раствора по механизму [6], или в объеме раствора, поглощая СЛ-фотоны. В последнем случае говорят о сонофотолюминесценции (СФЛ), т.е. классическом варианте люминесценции. Квантовый выход люминесценции  $d-f$ -ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в воде близок к 100%,  $f-f$ -ионов  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  — к  $\sim 10\%$ , что приводит к большей относительной эффективности переизлучения в растворе  $d-f$ -ионов [3].

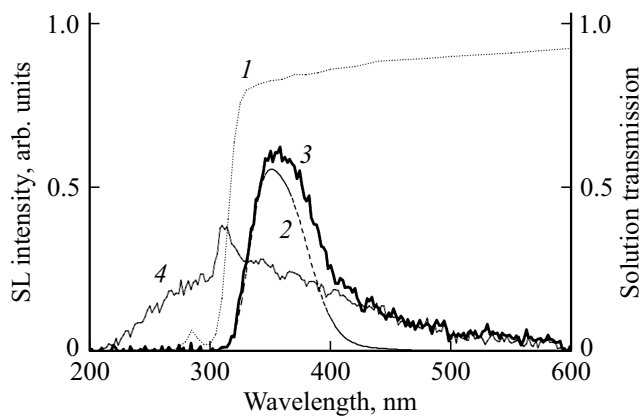
Результаты, представленные в настоящей работе, подтверждают СФЛ-природу эмиссии  $\text{Ce}^{3+}$ . С помощью счетчика фотонных корреляций мы оценили время жизни люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$ . Оценка близка к значениям, полученным ранее. Кроме этого, мы наблюдали задержку между высвечиванием СЛ и СФЛ.

### Экспериментальная часть

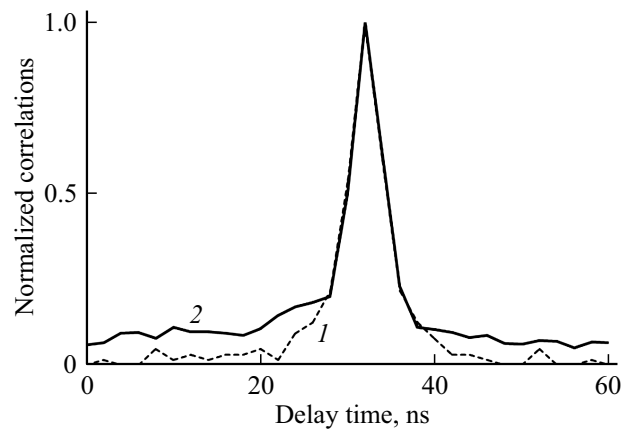
Экспериментальная установка для исследования спектров СЛ, включающая счетчик корреляций, и методика измерений и расчетов подробно представлены в [7–9]. В настоящей работе мы использовали раствор 0.1 М  $\text{CeCl}_3$  („ч“) в дистиллированной воде. Температуру раствора поддерживали  $10^\circ\text{C}$ , добавочное гидростатическое давление 0.2 atm. Раствор насыщали аргоном за час до и в процессе эксперимента. Частота ультразвука 20 kHz, мощность 18 W (определялась по данным генератора VC-750). Спектр поглощения снимали на спектрофотометре СФ-26 в 1-сантиметровой кварцевой кювете. Спектры СЛ измеряли на управляемом компьютером монохроматоре МДР-23 со спектральной шириной щелей 2.9 nm. Спектр люминесценции измеряли на том же монохроматоре при облучении раствора лампой ДДС-30 в 1-сантиметровой кварцевой кювете, расположенной перед входной щелью. Фотоприемниками при измерении оптических и корреляционных спектров служили фотоумножители ФЭУ-100 и ФЭУ-130 (ширина фотонного импульса  $\sim 10$  ns, длительность переднего фронта  $< 1$  ns). Корреляционные спектры измеряли с помощью осциллографа RIGOL DS1104Z, управляемого компьютером на базе авторского программного обеспечения [9]. Время дискретизации 2 ns.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры пропускания, люминесценции и СЛ раствора 0.1 М  $\text{CeCl}_3$ , а также для сравнения спектр СЛ дистиллированной воды. Последний содержит континуум с максимумом около 340 nm



**Рис. 1.** Оптические спектры водного раствора 0.1M  $CeCl_3$ : пропускания (1), люминесценции (2), сонолюминесценции (3); спектр СЛ воды (4). Спектры СЛ и люминесценции приведены без спектральной коррекции.



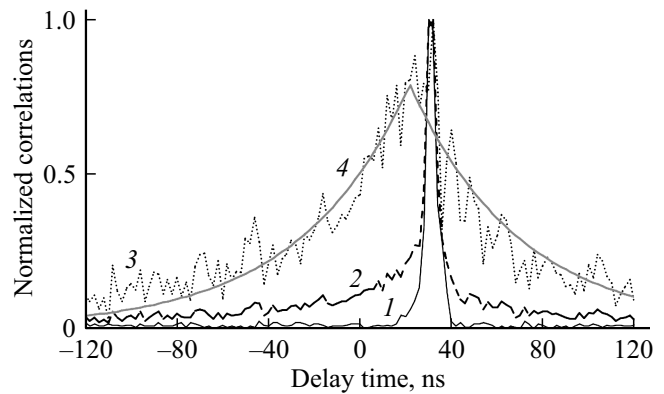
**Рис. 2.** Автокорреляционные спектры при СЛ воды (1) и водного раствора  $CeCl_3$  (2), измеренные без светофильтров.

и пик гидроксил-радикала ОН на длине волны 310 nm. Спектр СЛ  $CeCl_3$  в красной области повторяет спектр СЛ воды, в УФ области он имеет превышение, связанное с люминесценцией иона  $Ce^{3+}$  (около 360 nm). В дальней УФ области спектр обрезан вследствие поглощения большой толщиной раствора (10 cm). Таким образом, спектральный состав СЛ свидетельствует о вкладе СФЛ  $Ce^{3+}$ , как было показано в [3].

Мы определили автокорреляционный спектр (функцию) как зависимость числа совпадений (корреляций) между импульсами, обусловленными фотонами, от времени задержки между ними.

На рис. 2 представлены автокорреляционные спектры  $CeCl_3$  и воды, снятые без дополнительных светофильтров. Один и тот же поток СЛ через светоделитель поступал на оба ФЭУ. Положение корреляционного пика около 30 ns обусловлено линией задержки в канале второго ФЭУ. Распределение фотонных корреляций по времени задержки показало, что в случае воды фотоны приходят преимущественно в интервале шириной около 5 ns. Это соответствует длительности вспышки СЛ ~ 2 ns (методика оценки подробно описана в [8]). Автокорреляционный спектр для  $CeCl_3$ , помимо такого же узкого пика, имеет пьедестал, обусловленный фотонами, приходящими в более широком временном интервале.

Для выяснения того, какие именно фотоны образуют различные части корреляционного спектра, мы измерили автокорреляционные спектры  $CeCl_3$  с использованием фиолетового светофильтра ПС-13 (кривая 2, рис. 3) и желтого светофильтра ЖС-18 (кривая 1, рис. 3). Желтый светофильтр с полосой среза 500 nm пропускает только излучение континуума СЛ. Фиолетовый фильтр пропускает диапазон 330-430 nm, куда попадает как континуум СЛ, так и люминесценция  $Ce^{3+}$ . К сожалению, спектрально их разделить нельзя. Тем не менее отличия в корреляционных спектрах очевидны, что показывает рис. 3.



**Рис. 3.** Автокорреляционные спектры при СЛ водного раствора  $CeCl_3$ : измеренные с желтым светофильтром (1), с фиолетовым светофильтром (2); разностный спектр (3); аппроксимированный спектр (4).

На рис. 3 шкала времен задержек расширена в отрицательную область за счет присоединения к прямой корреляционной функции  $k_{12}$  обратной  $k_{21}$ , пояснение дано в [9]. Кривая 1 представляет распределение корреляций фотонов в области спектра выше 500 nm, куда вносят вклад только фотоны континуума СЛ; кривая 2 — в области спектра 330–430 nm, куда вносят вклад фотоны СЛ и СФЛ  $Ce^{3+}$ . Видно, что кривая 1 рис. 3 повторяет автокорреляционный спектр СЛ воды — кривую 1 на рис. 2. Вклад СФЛ  $Ce^{3+}$  дает широкую добавку в кривой 2 на рис. 3. Если вычтем с подходящей долей (0.7) кривую 1 из кривой 2 рис. 3 и нормировать на 1, получим широкий корреляционный пик, который можно отнести только к СФЛ  $Ce^{3+}$  — кривая 3 на рис. 3. Таким образом, в фотонных корреляциях присутствует длительная компонента, связанная, очевидно, с высвечиванием СФЛ иона  $Ce^{3+}$ . Небольшой сдвиг пика и его асимметрия, вероятно, обусловлены артефактами, такими как, например, „мертвое время“.

Форму разностной линии мы аппроксимировали лапласовой кривой:

$$f_{\lambda}(t) = c \exp(-|t - t_0|/(2 \cdot 0.36067s)),$$

где  $t$  — время,  $t_0$  соответствует пику функции,  $c$  — нормировочный коэффициент,  $s$  — ширина на полувысоте. Аппроксимация представлена кривой 4 на рис. 3. Мы полагаем, что такая форма разностной линии связана с формой пакета фотонов, излучаемого вспышкой СФЛ (затухающая экспонента).

Для иллюстрации того, как форма корреляционной функции связана с формой излучаемых пакетов фотонов, мы вычислили модели корреляционных функций для пакетов с различной заданной формой (рис. 4). Модель корреляционной функции представляет собой интеграл от двух сдвинутых относительно друг друга одинаковых пакетов фотонов  $f_1$  и  $f_2$ :

$$k_{12}(\tau) = c \int f_1(t)f_2(t + \tau)dt,$$

где  $c$  — нормировочный коэффициент,  $t$  — время,  $\tau$  — интервал времени.

Как видно из рис. 4, корреляционная функция от прямоугольного пакета, очевидно, имеет форму треугольника (*a*). Треугольный и гауссов пакеты дают примерно гауссов корреляционный пик (*b, c*). Пакеты лоренцевой формы и ниспадающего треугольника дают свои формы корреляционного пика (*d, e*). Пакет экспоненциального затухания, типичного для люминесценции, дает модельную корреляционную функцию (*f*), наиболее похожую на наблюдаемую нами. Ее ширина  $s$  оказывается в два раза больше ширины пакета, т.е. времени жизни  $\tau_0$  люминесценции. Заполняя модельной кривой Лапласа с варьируемыми параметрами (кривая 4, рис. 3) наблюдаемую разностную линию (кривая 3, рис. 3), получаем ее ширину на полувысоте  $s = 66$  ns. С учетом этого ширина пакета фотонов составит 33 ns, что хорошо

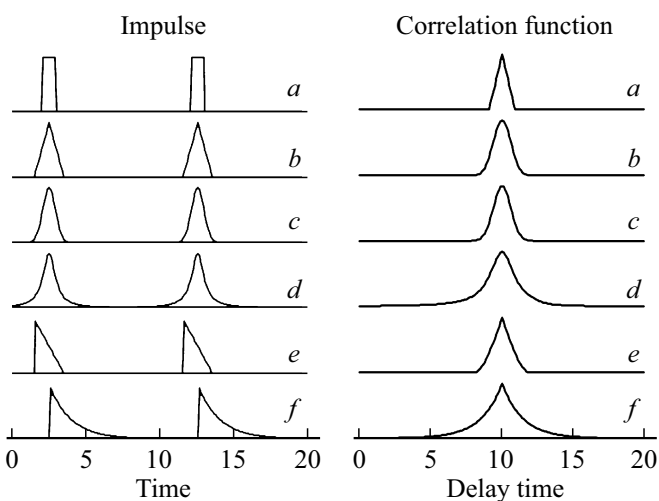


Рис. 4. Модели корреляционных функций для импульсов различной формы.

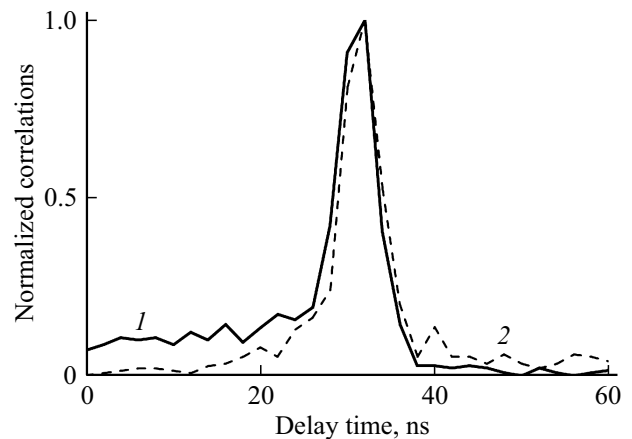


Рис. 5. Взаимно корреляционные спектры при СЛ водного раствора  $\text{CeCl}_3$ .

совпадает с типичным временем жизни люминесценции  $d-f$ -перехода лантанидов,  $\tau_0 = 30$  ns для  $\text{Ce}^{3+}$  [10]. Таким образом, мы получили время жизни люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  методом СЛ и корреляционного анализа.

Для уточнения последовательности высвечивания СЛ и СФЛ, когда „короткая“ вспышка СЛ должна опережать „длинную“ вспышку СФЛ, мы измерили два корреляционных спектра между фотонами, приходящими после различных светофильтров (рис. 5). Кривая 1 на рис. 5 показывает корреляции, когда на один ФЭУ попадают фотоны СЛ и СФЛ после фиолетового фильтра, а на другой ФЭУ — только СЛ-фотоны после желтого фильтра. Кривая 2 рис. 5 показывает корреляции, полученные при перемене фильтров местами. В этом случае различие положения корреляционного пика, соответствующего „длинной“ вспышке СФЛ, дает удвоенное время ее задержки после „короткой“ вспышки СЛ.

Действительно, узкие пики около 30 ns обусловлены корреляцией фотонов возбуждения СЛ, которые проходят через оба фильтра, тогда как широкое плечо слева на кривой 1 и справа на кривой 2 (рис. 5) обусловлено фотонами люминесцентного переизлучения  $\text{Ce}^{3+}$ , прошедшими только через фиолетовый фильтр. Преобладание фотонов СЛ не позволяет точно выделить компоненту СФЛ (подробно рис. 3), но ее расположение однозначно говорит о должной последовательности вспышек, а среднее время высвечивания СФЛ  $\text{Ce}^{3+}$ , как видно из рис. 5, составляет десятки наносекунд.

## Заключение

Результаты работы подтверждают, что наблюдаемая в спектрах СЛ водного раствора  $\text{CeCl}_3$  полоса  $\text{Ce}^{3+}$  около 360 nm имеет люминесцентную природу, возбуждается вспышками СЛ коллапсирующих пузырьков и высвечивается из объема раствора. Корреляционным методом определено время жизни люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  33 ns, что

соответствует значению, определенному традиционными методами спектроскопии с временным разрешением. Кроме этого, мы продемонстрировали возможность определения формы пакета фотонов по форме корреляционной функции, высказанную в [8].

### 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] *Brennen C.E.* Cavitation and Bubble Dynamics. Oxford University Press, 1995. 294 p.
- [2] *Hiller R.A., Putterman S.J., Weninger K.R.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. N 5. P. 1090. doi 10.1103/PhysRevLett.80.1090
- [3] *Шарипов Г.Л., Гареев Б.М., Абдрахманов А.М.* // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 91. № 11. С. 634; *Sharipov G.L., Gareev B.M., Abdrakhmanov A.M.* // JETP Lett. 2010. V. 91. N 11. P. 566. doi 10.1134/S0021364010110056
- [4] *Шарипов Г.Л., Абдрахманов А.М., Гареев Б.М.* // ЖТФ. 2013. Т. 83. № 2. С. 107; *Sharipov G.L., Abdrakhmanov A.M., Gareev B.M.* // Tech. Phys. 2013. V. 58. N 2. P. 255. doi 10.1134/S1063784213020217
- [5] *Шарипов Г.Л., Якшембетова Л.Р., Абдрахманов А.М.* // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 7. С. 1294; *Sharipov G.L., Yakshembetova L.R., Abdrakhmanov A.M.* // Rus. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. N 7. P. 1174. doi 10.1134/S0036024412070254
- [6] *Xu H., Eddingsaas N.C., Suslick K.S.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 6060. doi 10.1021/ja900457v
- [7] *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
- [8] *Гордейчук Т.В., Казачек М.В.* // Опт. и спектр. 2020. Т. 128. № 10. С. 1492. doi 10.21883/OS.2020.10.50020.169-20; *Gordeychuk T.V., Kazachek M.V.* // Opt. Spectrosc. 2020. V. 128. N 10. P. 1602. doi 10.1134/S0030400X20100124
- [9] *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. N 1. P. 26. doi 10.1134/S0020441219010081
- [10] *Ronda C.R.* Luminescence: From Theory to Applications / Ed by Ronda C.R. Weinheim: John Wiley & Sons, 2008. 276 p.