

03

## Ширина импульсов континуума в различных областях оптического спектра многопузырьковой сонолюминесценции корреляционным методом

© М.В. Казачек, Т.В. Гордейчук

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

e-mail: tanya@poi.dvo.ru

Поступила в редакцию 30.05.2023 г.

В окончательной редакции 30.05.2023 г.

Принята к публикации 05.07.2023 г.

Методом время-коррелированного счета фотонов измерена ширина световых импульсов многопузырьковой сонолюминесценции воды и водных растворов NaCl, KCl, LiCl, CaCl<sub>2</sub> различных концентраций вдоль спектрального диапазона. В областях спектров, содержащих только континуум излучения, во всех случаях ширина импульсов была одинаковой и не зависела от длины волны. Этот результат не поддерживает тепловой механизм как непосредственный источник излучения континуума сонолюминесценции. Наблюдаемая сопоставимость интенсивности континуума в пределах спектрального диапазона сонолюминесценции также не укладывается в рамки тепловой модели.

**Ключевые слова:** сонолюминесценция, ширина оптических импульсов, корреляционный метод.

DOI: 10.61011/OS.2023.09.56610.5274-23

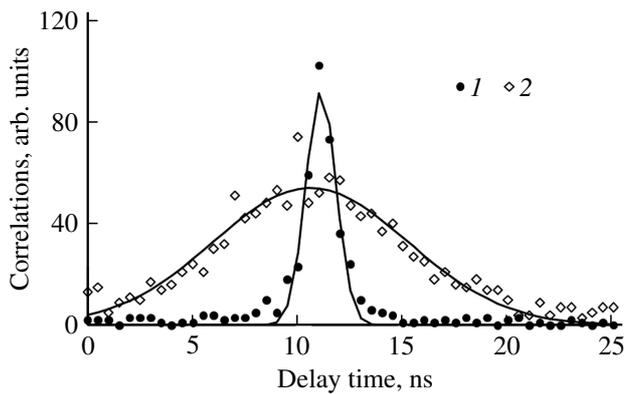
### Введение

Сонолюминесценция (СЛ) — слабое световое излучение, сопровождающее нелинейные пульсации парогазовых пузырьков при облучении жидкостей ультразвуком. СЛ проявляется в виде коротких импульсов, коррелирующих с моментом пузырькового коллапса [1]. Большая часть спектров СЛ представляет собой широкий континуум от ближнего УФ до ИК области, часто дополненный молекулярными и атомными линиями. Открытый в 1989 г. режим стабильной СЛ одиночного пузырька, спектр которой, лишенный линий, хорошо наполнялся спектром черного тела, привел к гипотезе о тепловой природе излучения в этом режиме СЛ. В работе [2] впервые для однопузырьковой СЛ методом время-коррелированного счета одиночных фотонов была измерена ширина импульсов континуума в „красной“ и „синей“ областях спектра, которая оказалась одинаковой (видимая по опубликованным спектрам в диапазоне 300–650 nm разница < 5% при ширине импульсов ~ 0.1 ns). Этот результат, подтвержденный экспериментально [3,4], не укладывался в тепловую модель СЛ и привел наряду с другими данными к развитию гипотез о нетепловых механизмах излучения континуума. В качестве источников континуума СЛ рассматривают излучение плазмы, тормозное излучение [5,6], молекулярную эмиссию [7–9], модель ударных волн [10] и такие экзотические, как излучение Казимира [11] и температурную зависимость поглощения для коррекции механизма черного тела [12,13]. Линии ионизированного вещества наблюдаются как в спектрах СЛ одиночного пузырька [14], так и в спектрах много-

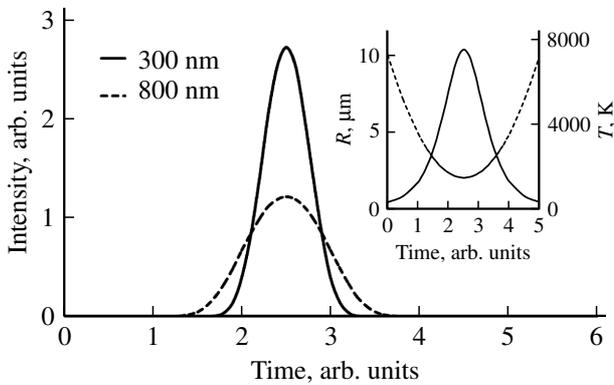
пузырьковой СЛ [15]. Для многопузырьковой СЛ данных по зависимости ширины импульсов от длины волны мы в литературе не нашли. В настоящей работе исследования этой зависимости проведены корреляционным методом. Результаты подтверждают нетепловой характер излучения континуума при СЛ от пузырькового облака.

### Экспериментальная часть

Исследовали многопузырьковую СЛ воды и водных растворов 4 М NaCl, 3 М KCl, 12 М LiCl, 4.5 М CaCl<sub>2</sub>, при насыщении аргоном. Растворы солей удобны тем, что континуум имеет в них значительную яркость. Описание проточной ультразвуковой ячейки и схема установки приведены в [16]. Источник ультразвука — генератор Sonics V750, частота 20 kHz, отдаваемая мощность 20 W. Температуру растворов  $10 \pm 1^\circ\text{C}$  поддерживали с помощью термостата Julabo F12, добавочное статическое давление в ячейке составляло 0–0.4 atm. Спектры СЛ измеряли монохроматором МДР-23 с разрешением 3 nm без коррекции на спектральную чувствительность системы „ФЭУ + решетка“, использовали ФЭУ-79, максимум блеска решетки 500 nm. Ширину импульсов СЛ измеряли с помощью счетчика корреляций, построенного на базе двух фотоумножителей ФЭУ-79, работающих в режиме счета фотонов, цифрового осциллографа RIGOL DS1104 и компьютера [17]. Разрешение по времени счетчика корреляций было улучшено примерно вдвое. Корреляционный метод хорошо работает не только при СЛ одиночного пузырька, но и при многопузырьковой СЛ, поскольку пузырьки из-за различ-



**Рис. 1.** Корреляционные функции импульсов континуума (1) и линии К (2), измеренные с соответствующими светофильтрами от СЛ водного раствора 3 М КСl, и их аппроксимация гауссовыми кривыми,  $W_1 = 1.69$  ns,  $W_2 = 10.93$  ns.



**Рис. 2.** Интенсивность вспышки на длинах волн 300 и 800 nm в модели излучения черного тела. На врезке: заданный ход радиуса (штриховая линия) и расчетный ход температуры (сплошная линия).

ных локализации и размеров вспыхивают практически независимо. В этом случае корреляционный метод дает среднюю ширину импульса. Ширину импульсов  $W$  получали путем аппроксимации корреляционной функции гауссовой кривой, как ширину на полувысоте (примеры на рис. 1). Длительность импульсов СЛ может быть вычислена из  $W$  после поправки на собственные ширины, вносимые ФЭУ и цепями оцифровки осциллографа. По нашим расчетам каждый ФЭУ-79 вносит вклад  $< 1.1$  ns, осциллограф  $\sim 0.6$  ns. Несмотря на значительную в сравнении с измеряемой шириной величину, эти поправки постоянны, и получаемые в работе закономерности были воспроизводимы. В работе [18] корреляционным методом впервые была измерена ширина импульса при многопузырьковой СЛ воды во всем диапазоне излучения без выделения спектральных областей, которая в схожих с нашими условиях составила 0.25 ns. Это значение можно использовать для калибровки длительности импульсов, измеренных нашим прибором. Для выделения спектральных областей использовали светофильтры.

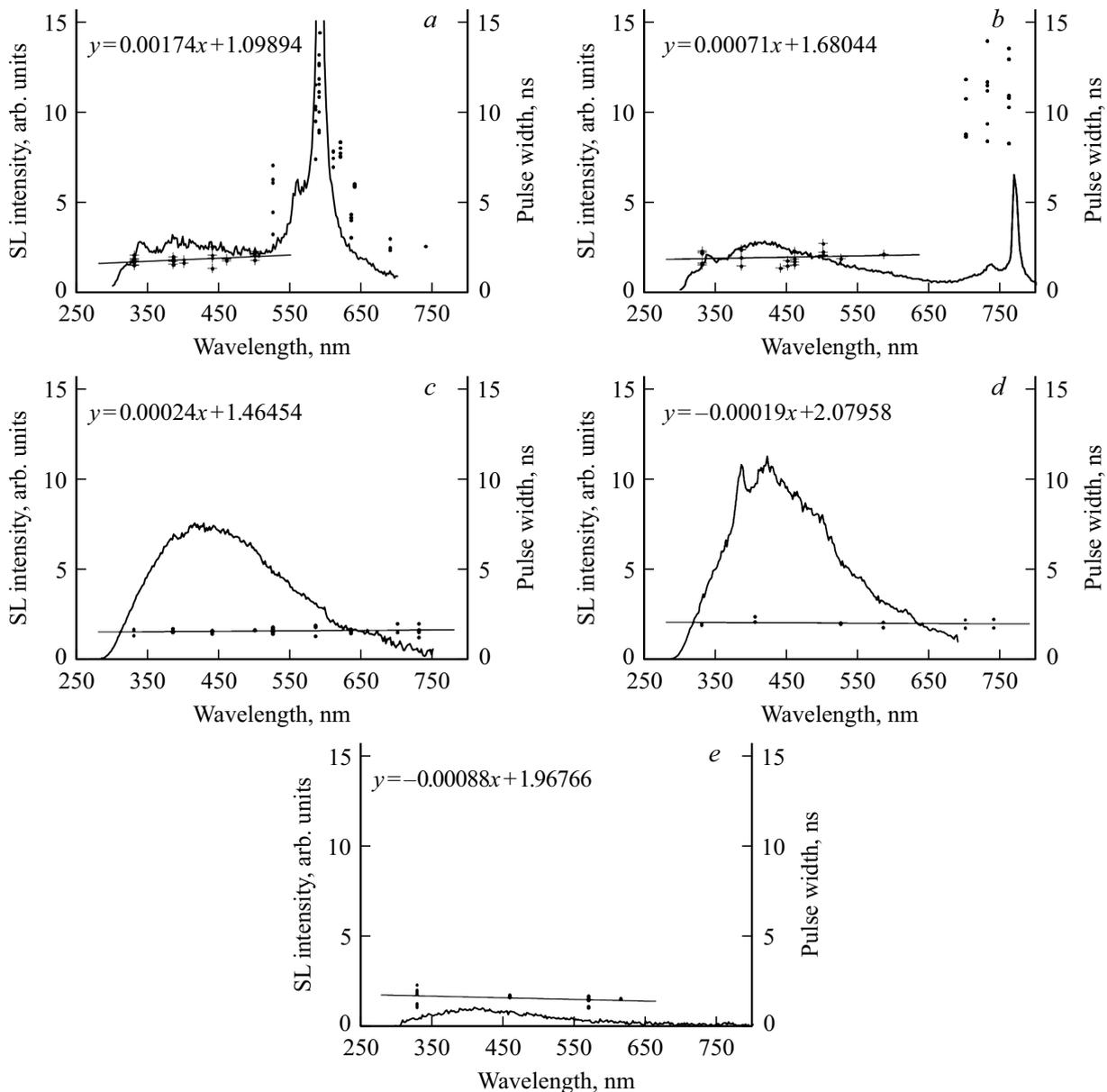
### Противоречия модели черного тела

Как отмечено в [2] „... если СЛ есть просто адиабатическое сжатие, сопровождаемое излучением черного тела, то можно ожидать много большей ширины импульса в красной области, чем в синей“. Правомочность этого утверждения можно показать на простой модели.

Пусть пузырек подвержен адиабатическому сжатию  $T = T_0(R_0/R)^{3(\gamma-1)}$ , где  $T$  — температура,  $T_0 = 300$  К — начальная температура (окружающего раствора),  $\gamma = 5/3$  — показатель политропы,  $R$  — радиус пузырька,  $R_0$  — начальный радиус. Обозначим максимальную температуру в пузырьке  $T_{max}$ , минимальный радиус  $R_{min}$ . Интенсивность излучения пузырька на выбранных длинах волн „синей“  $\lambda = 300$  nm и „красной“  $\lambda = 800$  nm определим как  $P = S\epsilon(\lambda, T)$ , где  $S = \pi R^2$  — площадь видимой поверхности пузырька,  $\epsilon(\lambda, T) = 2\pi hc^2 \lambda^{-5} / (\exp(hc/(\lambda kT)) - 1)$  — испускательная способность по Планку. Задавая  $\gamma$ ,  $R_0/R_{min}$  и ход радиуса в качестве параметров модели, получаем ход температуры и интенсивности излучения  $P_{300}$ ,  $P_{800}$  (рис. 2). Расчет дает, что „красная“ вспышка длительней „синей“ примерно вдвое. При изменении вида зависимости радиуса от времени результат меняется незначительно.

Степенная связь  $\gamma$  и  $R_0/R_{min}$  накладывает существенные ограничения на их возможные значения, при которых  $P_{300}$  и  $P_{800}$  сопоставимы. При небольшом изменении этих параметров достигаются существенно различные  $T_{max}$ , и вспышка получается, условно говоря, либо „красной“ либо „синей“ с отличием интегральных (за время вспышки)  $P_{300}$  и  $P_{800}$  более чем на порядок. При  $R_0/R_{min} = 5$  (рис. 2) получаем  $P_{800}/P_{300} = 0.76$  и  $T_{max} = 7500$  К. При  $R_0/R_{min} = 10 - P_{800}/P_{300} = 0.06$  и  $T_{max} = 30\,000$  К, при  $R_0/R_{min} = 3 - P_{800}/P_{300} = 840$  и  $T_{max} = 2700$  К.  $T_{max}$  ограничивается на практике процессами диссоциации [9] и ионизации, однако диапазон измеренных и предсказываемых  $T_{max}$  не объясняет полностью сопоставимость интенсивностей в „красной“ и „синей“ областях.

Из этих простых выкладок следует два важных вывода. Если опираться на модель черного тела, то (1) „красная“ вспышка должна быть длительней „синей“ и (2) интенсивности „красной“ и „синей“ вспышек могут существенно различаться. В экспериментах же наблюдается (1) равенство длительностей импульсов континуума на разных длинах волн и для одиночного пузырька [2–4], и для многопузырьковой системы (см. ниже); (2) сопоставимость, в пределах одного порядка, интенсивности континуума на разных длинах волн с учетом спектральной чувствительности прибора. Эти два противоречия свидетельствуют против применения механизма черного тела к излучению континуума СЛ. Сюда же добавим, что в предположении оптической прозрачности пузырька по закону Кирхгофа пузырек не должен излучать вообще. Подходящей моделью для континуума может быть излучение плазмы, спектр которого



**Рис. 3.** Спектры СЛ без спектральной коррекции (сплошная линия) и спектры ширин импульсов (точки) для водных растворов 3 М NaCl (*a*), 3 М KCl (*b*), 12 М LiCl (*c*), 4,5 М CaCl<sub>2</sub> (*d*) и воды (*e*). Для спектров ширин координаты точек по оси длин волн обозначают условные средние длины волн пропускания светофильтров, для красных фильтров — с учетом границы чувствительности ФЭУ. По точкам, соответствующим излучению континуума СЛ (на рис. *a* и *b* отмечены крестиками), проведены линейные тренды и показаны их уравнения.

следует формуле Крамерса, а длительность вспышки обусловлена ионизацией и рекомбинацией.

### Цветовая зависимость отклика ФЭУ

Рассмотрим проблему цветовой зависимости отклика ФЭУ. Рассчитаем время пролета электрона от фотокаатода до первого динода, и покажем, как это может влиять на измерения. Выбиваемый с фотокаатода ФЭУ электрон получает начальную скорость в зависимости

от энергии поглощенного фотона, превышающей работу выхода. Предположим, что работа выхода соответствует красной границе чувствительности ФЭУ 800 нм, тогда электроны, выбитые фотонами  $\lambda = 800$  нм и  $\lambda = 300$  нм, имеют начальную скорость 0 и  $\sim 10^6$  м/с соответственно. Расстояние от фотокаатода до первого динода примем 1 см. Простые расчеты дают, что к первому диноду электрон движется с постоянным ускорением  $\sim 10^{15}$  м/с<sup>2</sup>, обусловленным приложенной разностью потенциалов  $\sim 150$  В, и достигает его через 2.5 нс. Разница времени пролета электронов, выбитых в направлении

динода фотонами с  $\lambda = 300$  nm и  $\lambda = 800$  nm, от фотокаатода до первого динода составит  $\sim 0.4$  ns. Следовательно, кажущееся удлинение импульса, обусловленное статистическим разбросом времен пролета, будет  $\sim 0.2$  ns. На втором и следующих динодах ФЭУ этот эффект нивелирован, так как вторичные электроны выбиваются первичными, набравшими энергию много больше работы выхода. Таким образом, эффект удлинения импульса от длины волны, вносимый ФЭУ, может иметь место.

## Результаты

Спектры СЛ растворов солей в определенных условиях содержат интенсивные линии соответствующих металлов. Ранее мы наблюдали, что импульсы СЛ натрия в водном растворе NaCl существенно шире импульсов континуума ( $\sim 10$  ns против  $\sim 2$  ns) [1]. В работе [1] мы использовали один светофильтр для выделения области излучения континуума (350–430 nm) и один светофильтр, пропускающий преимущественно излучение Na в области 590 nm. Задачей настоящей работы было сопоставить ширину импульсов континуума на разных длинах волн, для чего требовалось выделение узких спектральных отрезков. К сожалению, использовать монохроматор для этих целей не позволила низкая интенсивность СЛ. Поэтому мы использовали серию из 15 светофильтров, среди которых только один интерференционный фильтр на 590 nm имел область пропускания 11 nm. У других фильтров область пропускания составляла десятки и сотни нанометров, каждый фильтр имел либо пик пропускания, либо, для красных, оранжевых и желтых фильтров, граничную длину волны. Ширина световых импульсов относилась ко всему диапазону, вырезаемому фильтром. Мы условно принимали некоторую длину волны, близкую к максимуму пропускания фильтра, и привязывали к ней полученную ширину импульса СЛ. Для светофильтров красной области, имеющих только граничную длину волны, мы брали некоторую длину волны в области пропускания фильтра с учетом того, что ФЭУ имеет красную границу чувствительности около 800 nm. Таким образом, мы получили зависимость ширины импульсов от средней длины волны пропускания фильтра  $W(\lambda)$  (точки на рис. 3), назовем эту зависимость спектром ширин импульсов.

Для растворов солей, спектры которых содержат эмиссионные линии металлов, ширина импульсов в областях спектра вблизи линий определяется долями интенсивности линий и континуума. Соответственно ширина импульсов будет различаться вдоль спектрального диапазона, что хорошо видно в случае растворов 3 M NaCl и 3 M KCl (рис. 3, *a, b*). Наличие интенсивных линий затрудняет задачу определения ширины импульсов континуума. Однако в областях спектра вдали от линий и содержащих в основном континуум измеренная ширина импульсов на разных длинах волн оказалась

одинаковой (в пределах точности эксперимента) для растворов всех исследованных солей и воды и равной  $W = 1.8 \pm 0.2$  ns. То же постоянство и то же значение  $W$  наблюдали в спектрах СЛ растворов солей высокой концентрации 12 M LiCl и 4.5 M CaCl<sub>2</sub>, где линии металлов отсутствуют или очень слабы в силу определенных причин [19]. Тренды спектров ширин импульсов в этих случаях получились близкими к горизонтальным (рис. 3, *c, d*). В спектрах воды зависимость  $W$  от длины волны также не наблюдалась (рис. 3, *e*).

Коэффициенты наклона линейных трендов, проведенных по точкам, относящимся к континууму, близки к нулю. Средневзвешенное значение для всех полученных трендов, за исключением NaCl, составило 0.000063 ns/nm, откуда следует, что ширина импульса континуума в диапазоне от 300 nm до 800 nm увеличивается на  $\sim 0.03$  ns. Этот незначительный рост может быть объяснен эффектом цветовой зависимости отклика ФЭУ, рассмотренным выше. Более заметный наклон тренда для NaCl обусловлен вкладом в диапазон спектра континуума СЛ интенсивной уширенной эмиссионной D-линии Na, расположенной в „красной“ половине спектра (рис. 3, *a*).

## Заключение

Ширина световых импульсов континуума СЛ в водных растворах исследованных солей различных концентраций, измеренная нашим счетчиком корреляций, примерно одинакова, составила  $1.8 \pm 0.2$  ns и не зависела от длины волны. Для определения длительности импульса это значение требует коррекции на приборную функцию. Тем не менее получаемые тренды являются воспроизводимыми. Независимость ширины всплеск континуума многопузырьковой СЛ от длины волны, как и в случае однопузырьковой СЛ, является серьезным аргументом против прямого применения теплового механизма к излучению континуума СЛ. Сопоставимость интенсивностей континуума на разных длинах волн также противоречит тепловому механизму. Возможными механизмами континуума СЛ являются молекулярное излучение и/или излучение плазмы, так как ионизация имеет место. Зависимость ширины всплеск от концентрации, типа соли, а также ширина всплеск эмиссионных линий разных металлов являются предметом дальнейших исследований.

## 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] Т.В. Гордейчук, М.В. Казачек. *Опт. и спектр.*, **128** (10), 1492 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.10.50020.169-20 [T.V. Gordeychuk, M.V. Kazachek. *Opt. Spectrosc.*, **128** (10), 1602 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20100124].
- [2] B. Gompf, R. Gunter, G. Nick, R. Pecha, W. Eisenmenger. *Phys. Rev. Lett.*, **79** (7), 1405 (1997). DOI: 10.1103/PhysRevLett.79.1405
- [3] R.A. Hiller, S.J. Putterman, K.R. Weninger. *Phys. Rev. Lett.*, **80** (5), 1090 (1998). DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.1090
- [4] M.J. Moran, D. Sweider. *Phys. Rev. Lett.*, **80** (22), 4987 (1998). DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.4987
- [5] M. Brenner, S. Hilgenfeldt, D. Lohse. *Rev. Mod. Phys.*, **74**, 425 (2002). DOI: 10.1103/RevModPhys.74.425
- [6] J. Rooze, E.V. Rebrov, J.C. Schouten, J.T.F. Keurentjes. *Ultrason. Sonochem.*, **20**, 1 (2013). DOI: 10.1016/j.ultsonch.2012.04.013
- [7] K. Yasui. *Phys. Rev. Lett.*, (**83** (21), 4297 (1999). DOI: 10.1103/PhysRevLett.83.4297
- [8] Y.T. Didenko, T.V. Gordeychuk. *Phys. Rev. Lett.*, **84** (21), 5640 (2000). DOI: 10.1103/PhysRevLett.84.5640
- [9] Y.T. Didenko, W.B. McNamara III, K.S. Suslick. *Phys. Rev. Lett.*, **84** (4), 777 (2000). DOI: 10.1103/PhysRevLett.84.777
- [10] V.Q. Vuong, A.J. Szeri. *Phys. Fluids*, **8** (9), 2354 (1996). DOI: 10.1063/1.869131
- [11] J. Schwinger. In: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **90**, 958 (1993).
- [12] W.C. Moss, D.A. Young, J.A. Harte, J.L. Levatin, B.F. Rozsnyai, G.B. Zimmerman, I.H. Zimmerman. *Phys. Rev. E*, **59**, 2986 (1999). DOI: 10.1103/PhysRevE.59.2986
- [13] S. Hilgenfeldt, S. Grossmann, D. Lohse. *Nature (London)*, **398**, 402 (1999). DOI: 10.1038/18842
- [14] D.J. Flannigan, K.S. Suslick. *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 044301 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.044301
- [15] Т.В. Гордейчук, М.В. Казачек. *Фотоника*, **17** (1), 72 (2023). DOI: 10.22184/1993-7296.FRos.2023.17.1.72.76 [T.V. Gordeychuk, M.V. Kazachek. *Photonics Russ.*, **17** (1), 72 (2023). DOI: 10.22184/1993-7296.FRos.2023.17.1.72.76].
- [16] М.В. Казачек, Т.В. Гордейчук. *ПЖТФ*, **46** (6), 11 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.06.49157.1794 [M.V. Kazachek, T.V. Gordeychuk. *Tech. Phys. Lett.*, **46** (3), 263 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020030232].
- [17] М.В. Казачек, Т.В. Гордейчук. *ПТЭ*, **1**, 28 (2019). DOI: 10.1134/S0032816219010117 [M.V. Kazachek, T.V. Gordeychuk. *Instrum. Exp. Tech.*, **62** (1), 26 (2019). DOI: 10.1134/S0020441219010081].
- [18] I. Ko, H.-Y. Kwak. *J. Phys. Soc. Jap.*, **79** (12), 124401 (2010). DOI: 10.1143/JPSJ.79.124401
- [19] Т.В. Гордейчук, М.В. Казачек. *ЖФХ*, **97** (5), 653 (2023). DOI: 10.31857/S0044453723050102 [T.V. Gordeychuk, M.V. Kazachek. *Russ. J. Phys. Chem.*, **97** (5), 902 (2023). DOI: 10.1134/S0036024423050102].