

07;08

## Одна простая модель формы $D$ -линии Na в спектрах сонолюминесценции

© М.В. Казачек, Т.В. Гордейчук

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

E-mail: tanya@poi.dvo.ru

Поступило в Редакцию 22 октября 2010 г.

Предложена модель формы  $D$ -линии Na в спектрах сонолюминесценции. Модель основана на гипотезе, что сложный профиль линии (сдвиг, уширение, асимметрия, наличие родительских пиков) формируется наложением спектров, излученных при различной плотности возмущающей среды. На основе симуляции экспериментальных спектров модельными проведена оценка хода плотности, определены граничные значения диапазона плотности, в пределах которого происходит высвечивание Na. В контексте модели рассмотрены профили линии калия. Модель применима к любым атомам в плотном изменяющемся окружении.

Сонолюминесценцией (СЛ) называют слабое световое излучение, сопровождающее ультразвуковую кавитацию в жидкостях. Для объяснения СЛ наиболее приемлемой считается гипотеза „горячего пятна“ („hot-spot“), согласно которой при интенсивном коллапсе парогазовых пузырьков значения пиковых температуры и давления достигают тысяч кельвинов и сотен атмосфер. Наблюдаемые атомные линии металлов в спектрах СЛ водных растворов солей, в рамках этой гипотезы, свидетельствуют о том, что металлы попадают из раствора в область высвечивания, например, по механизму, предложенному в [1], и подвергаются тем же экстремальным температурам и давлениям, что и парогазовая смесь внутри пузырьков.

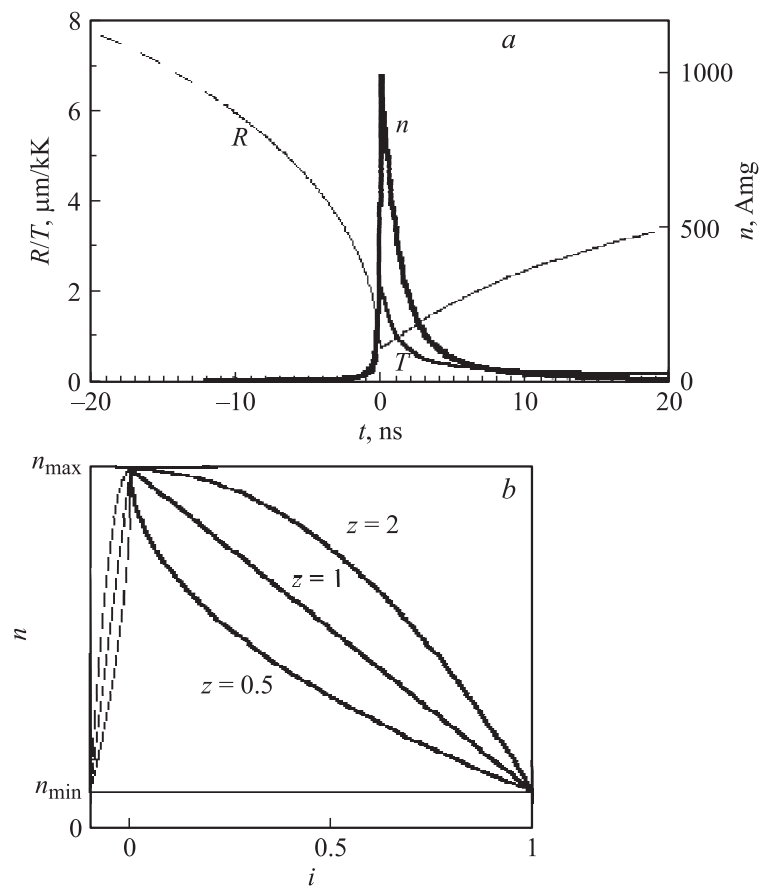
Мы исследовали многопузырьковую СЛ водного раствора NaCl, насыщенного аргоном. В спектрах СЛ  $D$ -линия Na имеет широкий асимметричный профиль, сдвинутый в красную область относительно спектра в пламени [2]. На фоне уширенной линии наблюдаются узкие родительские пики дублета [3,4]. Уширение и сдвиг линии можно объяснить экстремально высокой плотностью в пузырьке во время эмиссии. В [3] полуширину линии используют для оценки плотности

возмущающей среды при СЛ. По мнению авторов [5], наблюдение плазмы и высоких температур при СЛ одиночного пузырька в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  свидетельствует, что основными факторами, влияющими на ширину и сдвиг линии Ag в этом случае являются эффект Штарка и давление. Однако уширение за счет эффекта Штарка не должно быть значительным при малой концентрации плазмы, что будет иметь место во время свечения нейтрального Na. Авторы [6] объясняют ширину линии малым временем жизни ( $\sim 0.05$  ps) возбужденного состояния Na в плотной среде кавитационного пузырька, не давая при этом объяснения асимметрии полосы. В нашей работе форма линии Na в спектрах СЛ исследована с точки зрения динамики плотности возмущающей среды.

Экспериментальная установка была описана нами ранее [1,7]. Частота ультразвука составляла 22 kHz, общая поглощенная ультразвуковая мощность 40 W. Спектры (разрешение 0.26 nm) многопузырьковой СЛ водного раствора NaCl, насыщенного аргоном, измеряли при различных температуре 5–15°C, концентрации 0.5–4 M и гидростатическом давлении 1–2 atm. Существенных изменений формы D-линии Na в исследованном диапазоне экспериментальных условий замечено не было. С целью улучшить отношение сигнал/шум спектры были просуммированы. Спектр пламени с добавлением NaCl измеряли при таком же разрешении спектрометра, что и спектры СЛ.

На рис. 1, *a* показаны ход радиуса  $R$  и температура  $T$  для классической модели пузырька вблизи коллапса [8], а также ход плотности  $n$ , вычисленный нами из радиуса в предположении, что времени недостаточно для массообмена. Согласно расчетам [8], содержимое пузырька, колеблющегося в ультразвуковом поле частотой 26.5 kHz, становится термо- и массоизолированным от окружающего раствора за  $\sim 20$  ns до момента  $t = 0$ . Из рис. 1, *a* оценим пиковую плотность. Для удобства мы обсуждаем плотность в единицах Амагата ( $1 \text{ Amg} = 2.6868 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Допустим, в момент  $t = -20$  ns плотность внутри пузырька еще близка к нормальной,  $n_a = 1 \text{ Amg}$ . Радиус уменьшается от  $R_a \sim 8 \mu\text{m}$  до  $R_{\text{min}} \sim 0.8 \mu\text{m}$  при  $t = 0$  (рис. 1, *a*). Тогда из  $n_{\text{peak}}/n_a = (R_a/R_{\text{min}})^3$  получим  $n_{\text{peak}} = 1000 \text{ Amg}$ . Отметим, что в воде при нормальных условиях плотность частиц  $\sim 1240 \text{ Amg}$ , т.е. пиковая плотность может достигать плотности жидкости.

При такой плотности ширина на полувысоте линии Na, если опираться на коэффициент уширения [9], составит  $\sim 20$  nm. Экспериментальная линия имеет ширину  $\sim 3$  nm. Из этого следует, что либо



**Рис. 1.** *a* — расчетный ход радиуса, температуры (взят из [8]) и плотности вблизи коллапса для пузырька, подверженного колебаниям в ультразвуковом поле частотой 26.5 kHz, *b* — три варианта модельного хода плотности внутри пузырька вблизи коллапса:  $i$  — переменная интегрирования;  $n$  — плотность;  $z$ ,  $n_{\min}$ ,  $n_{\max}$  — параметры модели.

пиковая плотность ниже, либо, что более вероятно, свечение Na происходит вдали от точки  $t = 0$ . В недавней работе [10] экспериментально показано, что свечение Na (585–595 nm) в пузырьке, образованном

вспышкой лазера, начинается за десятки ps и проходит максимум до вспышки континуума (250–450 nm).

Мы предположили, что сложный профиль  $D$ -линии Na при СЛ формируется наложением спектров, излученных при различных плотностях возмущающей среды. Таким образом, спектр Na является интегральным, т.е. суммируется по параметру, задающему плотность. Этим параметром может быть время высвечивания. Такого предположения оказалось достаточно, чтобы объяснить специфическую форму линии при СЛ, включая ширину, асимметрию, сдвиг середины полосы, наличие родительских пиков. Сопоставление модельных спектров с экспериментальным позволяет оценить верхний и нижний порог плотности среды в течение излучения Na. В расчетах мы опираемся на обзор [9], где собраны теоретические и экспериментальные данные об изменении спектральных линий плотностью нейтральных чужеродных частиц.

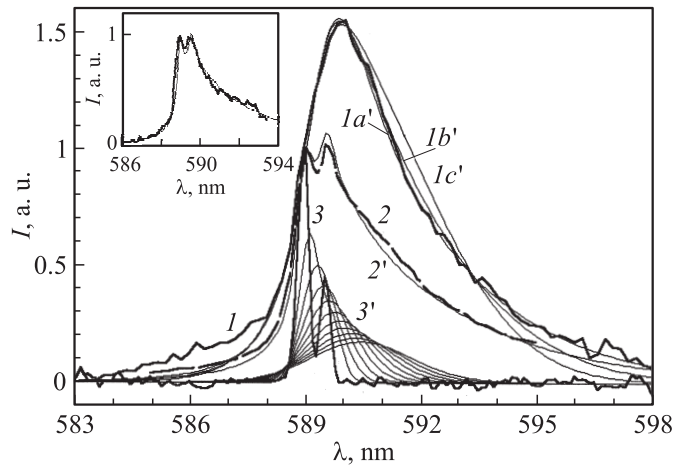
Интерактивный алгоритм модели реализован в рамках файла Microsoft Excel. Результаты можно видеть на рис. 2 и 3. Согласно [9], зависимость сдвига и уширения спектральных линий щелочных металлов инертными газами от плотности близка к линейной:

$$\Lambda(n) = \Lambda_0 + \sigma n, \quad S(n) = S_0 + \gamma n, \quad (1)$$

где  $\Lambda(n)$  — длина волны центра линии, смещенной плотностью  $n$ ,  $S(n)$  — полуширина линии при плотности  $n$ ,  $\Lambda_0$  — начальная длина волны (при низком давлении),  $S_0$  — начальная полуширина линии,  $\sigma$  и  $\gamma$  — коэффициенты сдвига и уширения для каждой линии. Величины  $\sigma$  и  $\gamma$ ,  $\text{cm}^{-1}/\text{cm}^{-3}$  [9], пересчитываем в  $\text{nm}/\text{Atm}$ , и в связи с незначительным спектральным диапазоном пренебрегаем взаимной нелинейностью шкал в  $\text{nm}$  и  $\text{cm}^{-1}$ . В [9] отмечено, что в пределе растущей плотности профиль линии стремится к гауссовому независимо от формы межатомного потенциала. Аппроксимируем профиль линии двумя гауссовыми кривыми, так как компоненты дублета в пламени при низкой плотности разрешены:

$$G(\lambda) = (C_1/S_1) \exp(-1/2(\Lambda_1 - \lambda)^2/S_1^2) + (C_2/S_2) \exp(-1/2(\Lambda_2 - \lambda)^2/S_2^2), \quad (2)$$

где  $\lambda$  — длина волны,  $C_1$ ,  $C_2$  — коэффициенты нормировки,  $S_1$ ,  $S_2$  — полуширины на полувысоте,  $\Lambda_1$ ,  $\Lambda_2$  — длины волн для каждого компонента дублета. Величины  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $\Lambda_1$ ,  $\Lambda_2$  зависят от  $n$  согласно (1).



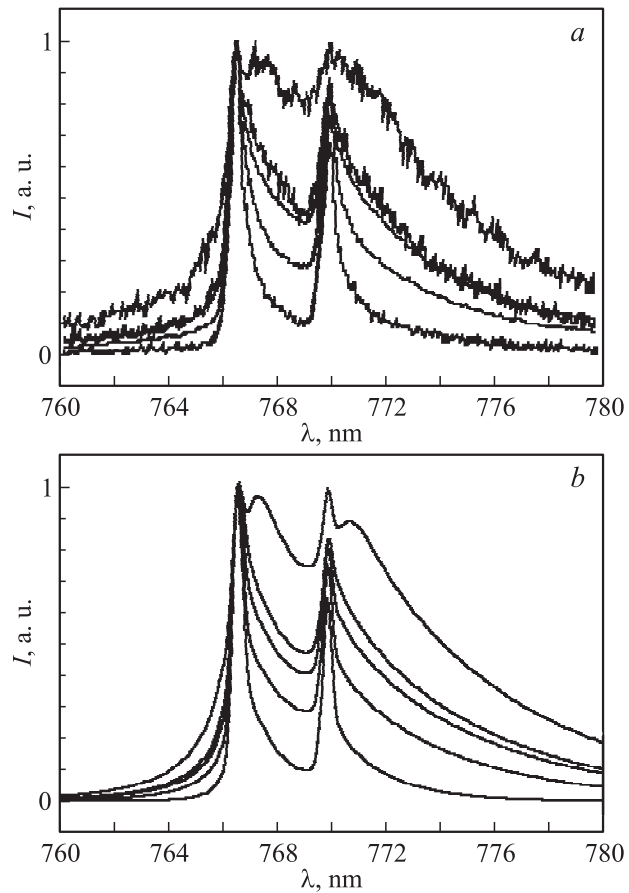
**Рис. 2.** Экспериментальные и модельные спектры D-линии Na. Жирные линии: 1 — спектр СЛ раствора NaCl (разрешение 0.26 nm), частота 22 kHz, гидростатическое давление 1.5 atm, диапазон температур 5 – 15°C, концентраций 0.5-4 M; 2 — спектр СЛ раствора NaCl [3] (разрешение 0.315 nm), частота 138 kHz; 3 — спектр пламени с добавлением NaCl (разрешение 0.26 nm). Тонкие линии: 1a', 1b', 1c' — модели спектра 1 с параметрами:  $z = 0.5$ , 1, 2,  $n_{\max} = 420, 250, 180 \text{ \AA} \cdot \text{m}$ ,  $n_{\min} = 28, 26, 23 \text{ \AA} \cdot \text{m}$  соответственно;  $d = 0$ . Тонкая линия 2' — модель спектра 2 с параметрами  $z = 0.5$ ,  $n_{\max} = 500 \text{ \AA} \cdot \text{m}$ ,  $n_{\min} = 10 \text{ \AA} \cdot \text{m}$ ,  $d = 5\%$ . Уровень континуума для экспериментальных спектров взят за нулевой. Спектры нормированы при 589 nm. Семейство тонких кривых 3' — модельные спектры, рассчитанные для плотности от 10 до 100  $\text{\AA} \cdot \text{m}$  с шагом 10  $\text{\AA} \cdot \text{m}$  и нормированные по площади. На врезке показаны спектр СЛ [4] (разрешение 0.2 nm, спектр сдвинут 0.6 nm в синюю область в связи с возможной ошибкой прецизионных измерений в [4]), частота 460 kHz и его модель с параметрами  $z = 0.5$ ,  $n_{\max} = 600 \text{ \AA} \cdot \text{m}$ ,  $n_{\min} = 6 \text{ \AA} \cdot \text{m}$ ;  $d = 3\%$ .

Положив  $n = 0$ , подбираем начальные значения  $S_{01}$ ,  $S_{02}$ ,  $\Lambda_{01}$ ,  $\Lambda_{02}$ , используя в качестве начального спектра для кривой (2) спектр пламени.

Ход плотности считаем неизвестным и задаем в виде (рис. 1, b)

$$n(i) = n_{\max}(1 - i^z) + n_{\min}i^z, \quad (3)$$

где  $n_{\max}$  и  $n_{\min}$  — максимальная и минимальная плотности, при которых происходит свечение,  $z$  — степень хода плотности,  $0 \leq i \leq 1$  — пере-



**Рис. 3.** *a* — линия К в спектрах СЛ водного раствора KCl, насыщенного Ag, для частоты ультразвука (снизу вверх): 1 MHz, 510, 115, 48, 28 kHz, спектры взяты из [12]. *b* — модели линии К с параметрами (снизу вверх):  $n_{\max} = 150, 400, 500, 500, 550 \text{ \AA} \text{mg}$ ;  $n_{\min} = 0, 0, 0, 4, 25 \text{ \AA} \text{mg}$ ;  $d = 30, 8, 3, 3, 2\%$  соответственно;  $z = 0.5$ .

менная интегрирования — параметр, задающий плотность среды. Мы рассматриваем 3 варианта:  $z = 0.5$  — плотность растет с ускорением к моменту  $i = 0$ ;  $z = 1$  — линейный рост;  $z = 2$  — с замедлением к моменту  $i = 0$ . Эти варианты отличаются друг от друга вкладом

спектров различной плотности в суммарный спектр. Очевидно, что обращение по шкале  $i$  или  $t$  и масштабирование вдоль нее (фаза сжатия значительно меньше фазы последующего расширения) не играет никакой роли с точки зрения нашей модели, где важны только диапазон плотности и относительная доля спектров, зависящих от  $n$ . Суммарный спектр вычисляем как

$$H(\lambda) = K \int_0^1 G(\lambda, n(i)) di,$$

где  $K$  — коэффициент нормировки на 1 для длины волны 589 nm. Асимметрия спектра  $H(\lambda)$  возникает только вследствие суммирования спектров разной ширины, систематически смещенных относительно друг друга. Чтобы учесть родительские линии дублета Na, наблюдающиеся в экспериментальных спектрах, и не усложнять вид функции  $n(i)$ , мы вводим в  $H(\lambda)$  параметр  $d$  — долю родительского спектра. Окончательная формула для вычисления спектра:

$$H(\lambda) = K(dG(\lambda, 0) + (1 - d) \int_0^1 G(\lambda, n(i)) di). \quad (4)$$

Мы предполагаем, что число излучающих атомов постоянно, поскольку свечение происходит во временном интервале, малом для диффузии. Силу осциллятора измененной  $D$ -линии мы также считаем постоянной. Отметим, что эти эффекты могут быть неявно учтены в  $n(i)$  (3). Инструментальная ширина линии 0,26 nm для спектров, полученных нами, учитывается в константе  $S_0$  (1).

Параметрами модели являются  $n_{\min}$ ,  $n_{\max}$  — нижняя и верхняя границы диапазона плотностей свечения Na,  $z$  — степень хода плотности,  $d$  — доля родительского спектра низкой плотности. Коэффициенты сдвига и ширины линии могут быть также параметрами модели. Согласно [11], в пузырьке при максимальном сжатии содержится  $\sim 14\%$  молекул воды, следовательно, основным возмущающим веществом является аргон. Следуя [9], для Na в Ag коэффициенты сдвига и полуширины первого компонента дублета  $3s^2S_{1/2} \rightarrow 3p^2P_{3/2}$  (589 nm) —  $\sigma_1 = -7.5 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^{-1}/\text{cm}^{-3}$  и  $\gamma_1 = 1.17 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^{-1}/\text{cm}^{-3}$  соответственно; для второго компонента дублета  $3s^2S_{1/2} \rightarrow 3p^2P_{1/2}$  (589.6 nm) —  $\sigma_2 = -6.8 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^{-1}/\text{cm}^{-3}$  и  $\gamma_2 = 1.41 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^{-1}/\text{cm}^{-3}$  соответственно. Эти коэффициенты определены для температур  $\sim 400 - 600 \text{ K}$ , тогда как пиковые температуры

многопузырьковой СЛ  $\sim 2000 - 5000$  К. Большинство данных в [9] приведено для плотностей порядка  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , но плотности при СЛ могут превышать  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ . Кроме того, в пузырьке находится не только Na и Ar. В [3] использован коэффициент уширения линии Na в Ar  $\gamma = 3.31 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^{-1}/\text{cm}^{-3}$  (для температуры 2000 К), что в 2.5 больше указанного в [9].

Подставив  $S_j(n)$  и  $\Lambda_j(n)$ , где  $j = 1, 2$  — компоненты дублета, в формулу (2) и задав плотность  $n$  от 10 до 100 Amg с шагом 10 Amg, получаем профиль линии Na для каждой из этих плотностей (рис. 2, семейство линий 3'). Результаты расчетов по формуле (4), тонкие линии 1a', 1b', 1c', 2' и экспериментальные спектры, жирные линии 1 и 2 (взяты из [3]) показаны на рис. 2. На врезке рис. 2 приведен спектр Na [4], в котором присутствуют родительские линии дублета, и его модель.

Опишем основные свойства модели. Сравнение спектров показывает, что наилучшее соответствие эксперименту дает случай, когда  $z = 0.5$  (рис. 1, b). Это означает, что в течение свечения Na плотность растет с ускорением. Если принять, что свечение Na происходит вблизи точки  $t = 0$ , надо рассматривать вариант с замедлением  $z = 2$  (рис. 1, b). Увеличение доли спектров низкой плотности вносит вклад в полосу вблизи родительского пика, тогда как излучение при высокой плотности увеличивает интенсивность спектра вдали и справа от него. Для объяснения родительских пиков Na, наблюдаемых в [3,4], достаточно  $d \sim 3-5\%$ . При увеличении  $\sigma/\gamma$  изменяется наклон модельного спектра в точке 589 nm, а также уровень спектра слева и справа от максимума. Лучшее соответствие эксперименту (крутой коротковолновый подъем и более плавный длинноволновый спад интенсивности) дает использование значений  $\sigma$ , удвоенных относительно приведенных [9]. Оценочные значения  $n_{\min}$  и  $n_{\max}$  для каждого спектра приведены в подписях к рис. 2.

Мы рассматривали также вариант модели, в котором ход плотности задается кривой  $n(t)$  (рис. 1, a) и отсутствует параметр  $z$  (этот вариант на рис. 2 не представлен). В этом случае форма линии воспроизводится хуже, чем при использовании кривой  $n(i)$  (3). Возможное объяснение состоит в том, что функция  $n(i)$  лучше подходит для учета динамики плотности в той части фазы коллапса, когда светится Na, тогда как  $n(t)$  охватывает всю фазу коллапса.

Вид функции  $n(i)$  можно также восстановить из наблюдаемого спектра. При этом чем точнее снята экспериментальная кривая, тем детальнее можно будет судить о ходе плотности.



Простое измерение полуширины линии Na на полувысоте с учетом спектральной ширины щели или сдвига середины полосы дает оценки: по уширению — 106 и 88 Ång, по сдвигу — 94 и 61 Ång для спектров 1 и 2 на рис. 2 соответственно. Для этих оценок также использованы значения  $\sigma$ , удвоенные относительно приведенных в [9], уширяющим веществом предполагается Ag. Предложенные в [7,3] оценки другими способами составили 70 и 60 Ång соответственно. Эти величины относятся к некоторой средней плотности в течение времени высвечивания. Давление можно оценить из соотношения  $P = nkT$ . Для  $T \sim 3000$  К и  $n_{\max} = 400$  Ång получаем  $P_{\max} \sim 4400$  atm для спектра 1 (рис. 2), что выше оценки пикового давления, сделанной нами ранее [7]. Отметим, что эти давление и плотность относятся к фазе свечения Na. Значения пиковых параметров могут быть больше. Кроме того, оценка плотности прямо зависит от значений  $\sigma$  и  $\gamma$ , которые точно не определены по двум причинам: высокие значения плотности, для которых коэффициенты не изучались, и неизвестный состав возмущающего вещества.

На рис. 3 воспроизведены спектры СЛ КСl в воде для разных частот ультразвука, взятые из [12] (a), и спектры, вычисленные на основе нашей модели (b). Параметры моделей указаны в подписи к рисунку. При расчетах использован коэффициент сдвига линии калия в аргоне, увеличенный в 1.5 раза относительно [9]. Моделирование показывает, что при понижении частоты ультразвука с 1 MHz до 28 kHz происходит увеличение  $n_{\max}$  с 150 до 550 Ång, уменьшение доли спектра „низкой плотности“  $d$  с 30 до 2% и повышение порога высвечивания  $n_{\min}$  с 0 до 25 Ång. Наибольшие значения  $n_{\max}$  достигаются на низких частотах ультразвука, а повышение частоты до 1 MHz приводит к быстрому уменьшению  $n_{\max}$  и росту  $d$ . Зависимость от частоты ультразвука, показанная в [12], возможно объясняется различным размером кавитационных пузырьков и различными условиями коллапса в них.

Работа выполнена при поддержке конкурсных программ ДВО РАН 06-III-A-02-035, 09-III-A-02-047.

## Список литературы

- [1] Gordeychuk T.V., Kazachek M.V. // Опт. и спектр. 2009. Т. 106. С. 274.
- [2] Lepoint-Mullie F., Voglet N., Lepoint T., Avni R. // Ultrason. Sonochem. 2001. V. 8. P. 151.
- [3] Choi P.K., Abe S., Hayashi Y. // J. Phys. Chem. 2008. V. B 112. P. 918.

- [4] *Sehgal C., Steer R.P., Sutherland R.G., Verrall R.E.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 70 (05). P. 2242.
- [5] *Flannigan D.J., Hopkins S.D., Camara C.G.* et al. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 204301 (4).
- [6] *Flint E.B., Suslick K.S.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 1484.
- [7] *Казачек М.В., Гордейчук Т.В.* // Письма ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 4. С. 87.  
*Kazachek M.V., Gordeychuk T.V.* // Tech. Phys. Lett. 2009. V. 35. N 2. P. 193.
- [8] *Brenner M.P., Hilgenfeldt S., Lohse D.* // Rev. Mod. Phys. 2002. V. 74. P. 425.
- [9] *Allard N., Kielkopf J.* // Rev. Mod. Phys. 1982. V. 54. P. 1103.
- [10] *Chu H.-C., Vo S., Williams G.A.* // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 204301.
- [11] *Storey B.D., Szeri A.J.* // Proc. R. Soc. London. 2000. Ser. A. V. 456. P. 1685.
- [12] *Abe Sh., Choi P.-K.* // Nonlinear Acoustics — Fundamentals and Applications (ISNA 18). 2008. V. CP1022. P. 189.