

10.3

Применение корреляционного метода для определения количества вспыхивающих пузырьков и количества фотонов в вспышке при многопузырьковой сонолюминесценции

© М.В. Казачек, Т.В. Гордейчук[¶]

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

[¶] E-mail: tanya@poi.dvo.ru

Поступило в Редакцию 25 июня 2019 г.

В окончательной редакции 13 декабря 2019 г.

Принято к публикации 13 декабря 2019 г.

Методом счета корреляций между фотонами с использованием соотношений комбинаторики оценено количество вспыхивающих пузырьков за период ультразвука и количество фотонов, излучаемых пузырьком за вспышку при облучении водных растворов NaCl и додецилсульфата Na ультразвуком частоты 20 kHz. Количество вспыхивающих пузырьков ~ 100 , что значительно меньше общего количества пузырьков в облаке и отражает значительную роль динамики пузырька для генерации вспышки. Количество фотонов от пузырька за вспышку $\sim 10\,000$, что на порядок меньше, чем при стабильной сонолюминесценции одиночного пузырька.

Ключевые слова: сонолюминесценция, число пузырьков, число фотонов, корреляционный метод.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.06.49157.17946

Многопузырьковая сонолюминесценция (МПСЛ) сопровождается ультразвуковой кавитацией в жидкостях и происходит в виде коротких вспышек нелинейно пульсирующих пузырьков. В водных растворах, содержащих Na, спектры сонолюминесценции включают широкий континуум и D -линию Na. Длительность вспышек этих спектральных компонент в ходе одного акта высвечивания оказывается различной. Полученные нами корреляционные спектры для МПСЛ позволили вычислить ширину и взаимный сдвиг вспышек континуума и натрия в пузырьковом облаке [1]. Помимо этого корреляционные спектры содержат информацию о количестве вспыхивающих пузырьков за один период ультразвука и среднем количестве фотонов, излучаемых пузырьком за вспышку. Задача интересна для исследования природы МПСЛ и динамики кавитационной области и решается разными методами [2–4]. Эти оценки являются целью настоящей работы. Сопоставление количества фотонов, излучаемых при стабильной сонолюминесценции одиночного пузырька (СЛОП), и количества фотонов, испускаемых пузырьком в облаке при МПСЛ, позволяет сравнить излучательную эффективность пузырьков в обоих случаях. Определение доли вспыхивающих пузырьков в облаке дает возможность оценить роль динамических процессов при генерации вспышек.

Ультразвуковая ячейка проточного типа [5] дополнена счетчиком корреляций [1]. Частота ультразвука 20 kHz, общая поглощаемая мощность 20 W, температура растворов 10°C. Мы исследовали МПСЛ от насыщенных Ag водных растворов NaCl 5 M и 0.5 M, додецилсульфата Na (SDS) 5 mM. Принципиальная схема регистрации представлена на рис. 1. Поток фото-

нов состоит из компактных пакетов, излученных при вспышках отдельных пузырьков. Для определения длительности вспышек был применен метод задержанных совпадений.

Нагрузкой ФЭУ служат сопротивления $\sim 50\ \Omega$, подстраиваемые для согласования цепи. Регистрируемые однофотонные импульсы представляют отрицательные пики с крутым передним фронтом ($\sim 1\ \text{ns}$) и пологим задним ($\sim 10\ \text{ns}$). Осциллограф RIGOL DS1104Z синхронно записывает отрезки сигналов $f_1(t)$ и $f_2(t)$ длительностью $M = 60\,000$ точек и передает их в компьютер, время t дискретно с шагом 2 ns. Производятся многократное чтение и обработка отрезков сигналов с целью накопления корреляций между импульсами.

Назовем полными корреляционными функциями в дискретном случае

$$k_{ij}(\tau) = \sum f_i(t)f_j(t + \tau), \quad (1)$$

где $i, j = 1, 2$ — номера каналов, τ — время задержки, суммирование по t проводится по всей длине отрезка сигнала M . Функций четыре (две авто- и две взаимно корреляционные), и они представляют распределения интервалов между импульсами в двух каналах по длительностям. Для измерения ширины вспышки s_h и числа пузырьков в нашей схеме регистрации использовалась функция k_{12} . Синхронные фотоны образуют пик функции с шириной, пропорциональной ширине вспышки, который сдвинут от нуля линией задержки τ_d (DELAY на рис. 1). При $\tau_d \gg s_h$ весь пик функции укладывается в k_{12} . Для вычисления $k_{ij}(\tau)$ „в штуках“ произведение $f_i f_j$ полагается равным нулю,

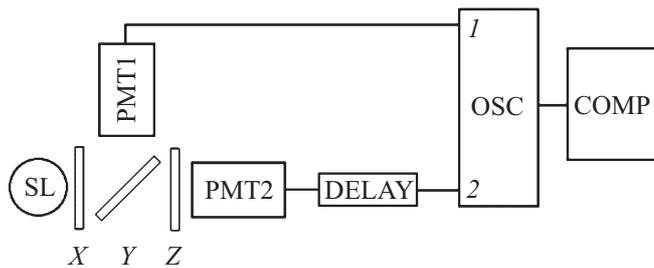


Рис. 1. Схема реализации метода задержанных совпадений (корреляционного метода) для МПСЛ (SL). PMT — фотомножители, DELAY — линия задержки, OSC — цифровой осциллограф, COMP — компьютер. X, Y, Z — позиции для светофильтров.

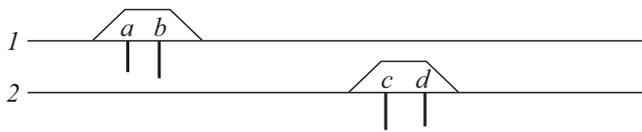


Рис. 2. Огибающие пакетов импульсов в двух каналах и фотонные импульсы a, b, c, d .

если импульсы не совпали, либо единице, если импульсы совпали. Момент прихода импульса регистрируется по прохождению передним фронтом сигнала заданного порога.

Назовем неполными корреляционными функциями

$$k_{ij}(\tau) = \sum f_i(t)f_j(t + \tau), \quad (2)$$

где суммирование проводится по значениям t , относящимся только к „соседним“ импульсам в каналах i, j . Мы считаем корреляции по алгоритму, основанному на (2), имеющему преимущество по скорости перед (1) за счет однократного прохождения массивов длины M [1].

Различие между (1) и (2) покажем на примере, где в каждом пакете регистрируются два импульса. На рис. 2 показаны огибающие пакетов импульсов в двух каналах (в реальном эксперименте они ненаблюдаемы) и сами фотонные импульсы a, b, c, d . В полной функции k_{12} (1) будут учтены четыре интервала между импульсами: ac, ad, bc, bd , в неполной функции k_{12} (2) — только один интервал между соседними импульсами bc . Как показал численный эксперимент, это приводит к деформации корреляционной функции (2) относительно (1), если среднее число импульсов на пакет больше единицы. В реальном эксперименте частота счета импульсов менее 100 kHz, и мы регистрируем в среднем менее пяти импульсов за период ультразвука. Эти импульсы излучены облаком из сотен пузырьков. Это означает, что от пузырька за период в среднем регистрируется много меньше одного фотона, и мы вправе применить способ (2).

На рис. 3 приведены ненормированные корреляционные функции k_{12} и k_{21} , полученные от МПСЛ водного NaCl 5 М. Здесь в позицию X устанавливался оранжевый фильтр для выделения излучения Na или фиолетовый фильтр для выделения излучения континуума (cont), в позицию Y — нейтральный (рис. 1). В каналы 1 и 2 поступали импульсы одного типа, их корреляции мы обозначим как Na–Na и cont–cont. Корреляционный пик k_{12} для Na показан на рис. 3, а, для континуума — на рис. 3, с. На рис. 3, b, d приведены те же функции в большем масштабе времени. Данные для МПСЛ NaCl 0.5 М и SDS 5 mM выглядят подобно приведенным на рис. 3.

Пусть в облаке за период ультразвука T однократно вспыхивают m пузырьков, каждый излучает n фотонов, всего mn фотонов. Корреляция — набор из двух фотонов. Вероятность того, что два фотона придут от одного и того же пузырька, можно определить из числа сочетаний. Общее число событий „взяты два фотона“ равно числу сочетаний по 2 из mn

$$C_{mn}^2 = mn! / 2! / (mn - 2)! = mn(mn - 1) / 2. \quad (3)$$

Число событий „два фотона из одного пузырька“ равно $C_n^2 = n! / 2! / (n - 2)! = n(n - 1) / 2$, число событий „два фотона из одного любого пузырька“ в m раз больше:

$$mC_n^2 = mn(n - 1) / 2. \quad (4)$$

Вероятность того, что два фотона окажутся из одного и того же пузырька, равна отношению числа событий (4) и (3): $P_1 = mC_n^2 / C_{mn}^2 = (n - 1) / (mn - 1)$. Принимая, что $m \gg 1$ и $n \gg 1$, получаем $P_1 \approx n / (mn) = 1/m$, т.е. она не зависит от числа фотонов от пузырька. Вероятность противоположного события (того, что два фотона пришли от разных пузырьков) $P_2 = 1 - 1/m$. С учетом того, что $m \gg 1$, $P_2 \approx 1$.

Рассмотрим, как распределены эти события по временной шкале задержек (интервалов). Корреляции между фотонами, приходящими от одного пузырька, K_1 сосредоточены в интервале времени вспышки. Назовем их „короткие“ корреляции. Корреляции между фотонами, приходящими от разных пузырьков, K_2 рассредоточены по периоду ультразвука T . Назовем их „длинные“ корреляции. Будем считать, что вспышки случайны и заполняют половину периода ультразвука в соответствии с [6].

По числовым данным, использованным для построения рис. 3, а (для эмиссии Na при МПСЛ NaCl 5 М), просуммируем число коротких корреляций, образующих пик, по $n_0 = 12$ точкам, $K_1 = 698$. Это число завышено на фон длинных корреляций, что будет учтено далее. Оценим число длинных корреляций K_2 . Как видно из рис. 3, b, d в большем масштабе времен задержек, k_{12} и k_{21} спадают в пределе до нуля. Это

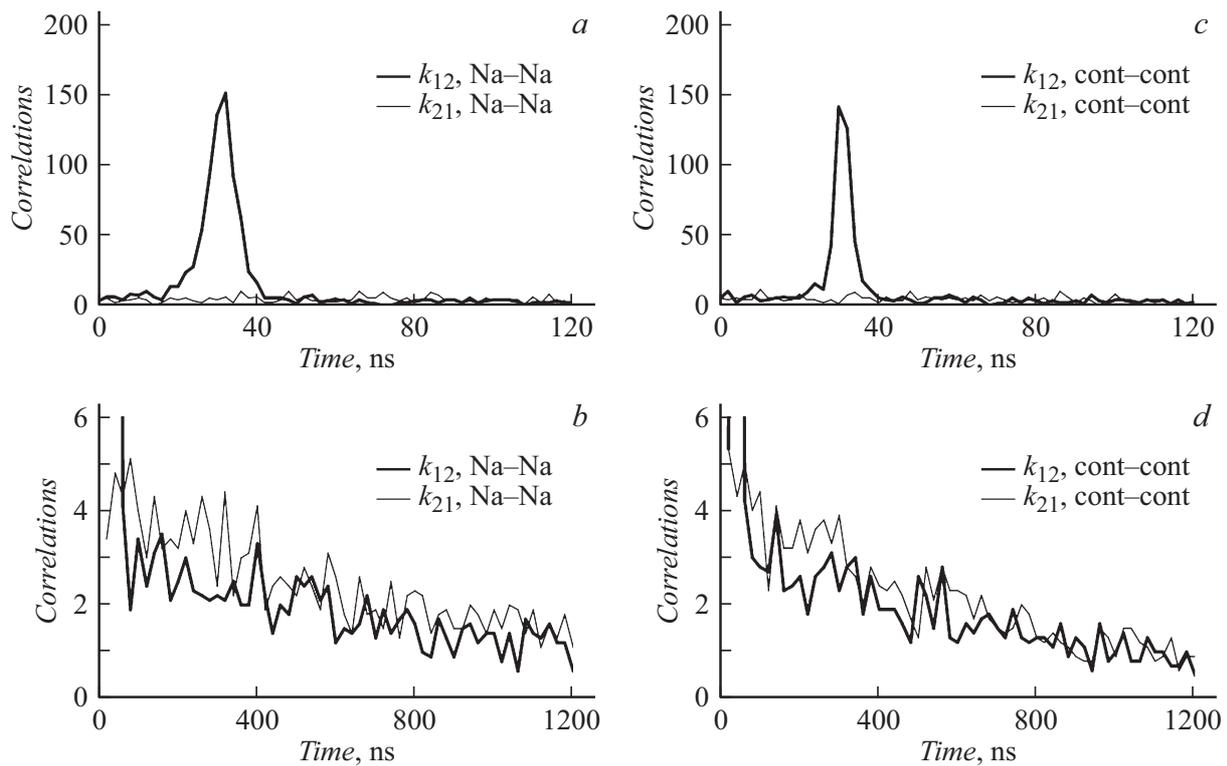


Рис. 3. Корреляционные функции k_{12} и k_{21} от фотонных импульсов МПСЛ NaCl 5 М в двух масштабах времени. *a, b* — корреляции Na–Na; *c, d* — корреляции cont–cont.

следствие эффекта „экранировки“ в алгоритме (2), который учитывает только соседние интервалы. Математически распределение соседних интервалов по длинам должно спадать экспоненциально. Правильным будет взять начальный уровень корреляционной функции k_{12} в области, например, 0–100 ns (50 точек), исключая область пика, и распространить его на половину периода $T/2 = 25\,000$ ns. Сумма корреляций k_{12} вне пика по $n_1 = 38$ точкам ($n_0 + n_1 = 50$) $k_1 = 144$. Для повышения точности используем дополнительно функцию k_{21} , которая имеет такой же вид, за исключением пика. Сумма корреляций по $n_2 = 50$ точкам $k_2 = 216$. Среднее число таких корреляций на точку будет равно $p = (k_1 + k_2)/(n_1 + n_2) = 4.09$. Таким образом, мы получим $K_2 = p/2 \cdot T/2 \approx 51\,000$. Отсюда же поправка для $K_1 = 698 - n_0 p \approx 649$.

Итак, мы получили число коротких корреляций, относящихся к одному и тому же пузырьку, и число длинных корреляций, относящихся к разным пузырькам. Их отношение должно равняться отношению вероятностей P_1 и P_2 , найденных выше:

$$K_2/K_1 = P_2/P_1 = m. \tag{5}$$

Для нашего случая $m(\text{Na}) \approx 79$ пузырьков, дающих вспышки Na при МПСЛ NaCl 5 М, что получено в рамках принятых допущений без учета статистики пузырьков. Замечательно, что для оценки m не потребо-

валось учитывать долю светового потока, достигающего счетчика корреляций.

Аналогично (5) находим число пузырьков, излучающих континуум при МПСЛ NaCl 5 М, используя числовые данные для рис. 3, *c, d*, $m(\text{cont}) \approx 142$. Для NaCl 0.5 М получаем $m(\text{Na}) \approx 23$, $m(\text{cont}) \approx 35$. Для SDS 5 mM $m(\text{Na}) \approx 73$, $m(\text{cont}) \approx 60$.

Полное число фотонов можно оценить по количеству фотонных импульсов, приходящих на счетчик. Пусть за L отрезков сигнала длиной $M = 60\,000$ точек (1 точка = 2 ns) в канале накоплено P импульсов. Эффективное время накопления $2LM$ [ns]. Число принятых импульсов N за период ультразвука $T = 50\,000$ ns будет равно

$$N = PT/(2LM). \tag{6}$$

Чтобы узнать число излученных за период фотонов mn , нужно учесть апертуру наблюдения A , квантовую эффективность фотокатода Q , оптические потери S :

$$N = mnAQS. \tag{7}$$

Апертуру найдем из геометрических размеров нашей экспериментальной установки. Облако пузырьков находится на глубине 10 см от выходного окна, еще 10 см отделяют его от фотокатода. Диаметр фотокатода 2 см, телесный угол, вырезаемый им, равен $\Omega = \pi r^2/R^2$, $r = 1$ см, $R = 20$ см. Полный телесный

Число фотонов от пузырька за вспышку согласно (8)

Канал	NaCl 5 M		NaCl 0.5 M		SDS 5 mM	
	Na	cont	Na	cont	Na	cont
1	4938	57452	10053	19928	10058	14184
2	2061	69941	4559	14981	4192	13168
Среднее	3500	63700	7300	17500	7100	13700

угол равен $\Omega_0 = 4\pi$, отсюда $A = \Omega/\Omega_0 = 1/1600$. Более точный учет геометрии дает для двух каналов $A(1) = 0.0005$, $A(2) = 0.001$. Квантовая эффективность фотокатода (из справочника) $Q \approx 0.15$ в максимуме спектральной чувствительности ФЭУ (400–500 nm). Эта область соответствует максимуму спектра континуума. В области линии Na (590 nm) относительная спектральная чувствительность ФЭУ падает с 1 до 0.4, поэтому примем $Q(\text{cont}) \approx 0.15$, $Q(\text{Na}) \approx 0.06$. Оптические потери различны в каналах и зависят от условий эксперимента (рис. 1). При измерении корреляций Na–Na в позиции X установлен оранжевый фильтр, при измерении корреляций cont–cont в позиции X установлен фиолетовый фильтр. Для NaCl 5 M при измерении корреляций cont–cont рядом с ним добавлен фильтр-сетка, пропускающий 0.12 часть падающего светового потока. Исходя из характеристик фильтров и спектров МПСЛ мы рассчитали, что оранжевый фильтр пропускает 0.85 излучения Na, а фиолетовый — 0.1 излучения континуума в области 200–600 nm. В позиции Y установлен нейтральный фильтр-делитель, коэффициент отражения (на канал 1) 0.15, коэффициент пропускания (на канал 2) 0.85. В позиции Z при измерении континуума установлен фильтр-сетка, пропускающий 0.45. Кроме этого в канале 1 есть еще четыре оптические границы раздела, пропускающие 0.72, в канале 2 — две границы раздела, пропускающие 0.85. Итоговая формула для нахождения n из (6) и (7) имеет вид

$$n = PT/(2LMmQS) = 5P/(12LmQS), \quad (8)$$

где все множители зависят от конкретного эксперимента. Результаты представлены в таблице.

По нашим оценкам число вспыхивающих пузырьков, излучающих Na и/или континуум, за период ультразвука менее или около 100. Это неожиданно мало, так как МПСЛ можно видеть как густое облако вспышек, сияние. Но глаз воспринимает много периодов. Плотность пузырьков в облаке МПСЛ в воде $\sim 10^4 \text{ cm}^{-3}$ [7,8]. В объеме рассматриваемой ячейки следует ожидать $\sim 10^5$ пузырьков. Это означает, что только малая (1/1000) часть пузырьков в облаке участвует в МПСЛ и что пузырек может вспыхивать далеко не каждый период, а только когда его динамические характеристики позволяют достигнуть условий для вспышки.

Количество пузырьков, излучающих Na и континуум, оказывается различным, возможно вследствие разного распределения вспышек Na и континуума по периоду. Кроме того, это может отражать деление пузырьков на сонохимические и сонолюминесцентные [9]. Количество вспыхивающих пузырьков различается по растворам: в NaCl 0.5 M примерно вдвое меньше, чем в NaCl 5 M и SDS 5 mM. Это различие коррелирует с общей интенсивностью МПСЛ и не коррелирует, например, с шириной спектральной линии Na [10].

Число фотонов за период ультразвука при СЛОП $\sim 10^5$ [11,12]. Для МПСЛ горячих паровых пузырьков число излучаемых пузырьком фотонов $\sim 10^3$ [13]. В нашем случае число фотонов от пузырька за вспышку оценено $\sim 10^4$ (см. таблицу). Число фотонов Na в ~ 2 –20 раз меньше числа фотонов континуума. Эффективность генерации фотонов при МПСЛ таким образом в ~ 10 раз ниже, чем при СЛОП.

В работе предложен эффективный способ оценки числа вспыхивающих пузырьков за период ультразвука при МПСЛ методом счета корреляций. Определено среднее число фотонов, излучаемых пузырьком за вспышку в пузырьковом облаке.

Дополнительные материалы к этой статье доступны в электронном виде (см. переводную версию).

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы (регистрационный номер АААА-А17-117030110031-6).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Казачек М.В., Гордейчук Т.В. // Приборы и техника эксперимента. 2019. № 1. С. 28–29. DOI: 10.1134/S0032816219010117
- [2] Cairós C., Mettin R. // Phys. Rev. Lett. 2017. V. 118. P. 064301 (1–5). DOI: 10.1103/PhysRevLett.118.064301
- [3] Pflieger R., Nikitenko S.L., Ashokkumar M. // Ultrason. Sonochem. 2019. V. 59. P. 104753 (1–8). <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104753>
- [4] Merouani S., Ferkous H., Hamdaoui O., Rezguic Y., Guemini M. // Ultrason. Sonochem. 2015. V. 23. P. 37–45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.09.009>
- [5] Гордейчук Т.В., Казачек М.В. // ЖФХ. 2019. Т. 93. № 5. С. 793–796. DOI: 10.1134/S004445371905011X
- [6] Abe S., Choi P.K. // Jpn. J. Appl. Phys. 2009. V. 48. P. 07GH02 (1–3). DOI: 10.1143/JJAP.48.07GH02
- [7] Акулчев В.А. // Мощные ультразвуковые поля / Под ред. Л.Д. Розенберга М: Наука, 1968. С. 129–166.
- [8] Didenko Y.T., Pugach S.P. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 9742–9749. DOI: 10.1021/j100090a006
- [9] Brotchie A., Grieser F., Ashokkumar M. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 084302 (1–4). DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.084302

- [10] *Казачек М.В., Гордейчук Т.В.* // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 6. С. 39–48. DOI: 10.1134/S1063785011030242
- [11] *Gompf B., Gunther R., Nick G., Pecha R., Eisenmenger W.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. P. 1405–1408. DOI: 10.1103/PhysRevLett.79.1405
- [12] *Didenko Y.T., Suslick K.S.* // Nature. 2002. V. 418. P. 394–397. DOI: 10.1038/nature00895
- [13] *Chakravarty A., Walton A.J.* // J. Lumin. 2001. V. 92. P. 27–33.