

02

## Определение длительности высвечивания щелочных металлов при многопузырьковой сонолюминесценции водных растворов их солей методом счета одиночных фотонов с временной корреляцией

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

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

<sup>✉</sup> e-mail: tanya@poi.dvo.ru

Поступила в редакцию 11.10.2024 г.

В окончательной редакции 19.11.2024 г.

Принята к публикации 19.11.2024 г.

Методом счета одиночных фотонов с временной корреляцией измерена длительность вспышки атомных линий щелочных металлов Na 589 nm, Li 671 nm, K 767 nm, Rb 780 nm при многопузырьковой сонолюминесценции водных растворов хлоридов металлов. Значения длительности составили от 5 до 40 ns для различных металлов и в различных условиях эксперимента. Длительность вспышки увеличивалась примерно в два раза, следуя увеличению массы атома  $\sim$  в 12 раз в ряду Li, Na, K, Rb и/или уменьшению энергии возбуждения металла на треть в ряду Na, Li, K, Rb. Для всех металлов длительность вспышки в узком интервале  $\Delta\lambda \sim 5$  nm, включающем спектральную линию, примерно вдвое больше, чем в широком интервале  $\Delta\lambda \sim 200$  nm. Для растворов солей Na, K, Rb увеличение концентрации соли с 1 до 3 М приводило к уменьшению длительности вспышки примерно на четверть. Длительность вспышки в 2 мМ растворах солей с добавлением поверхностно-активного вещества (додецилсульфат натрия) больше, чем в растворах высокой концентрации для всех металлов примерно вдвое. Приведены возможные объяснения полученных зависимостей.

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

DOI: 10.61011/OS.2024.11.59508.7195-24

### Введение

Появление атомных линий металлов в спектрах сонолюминесценции (СЛ) растворов их нелетучих соединений до сих пор остается открытым вопросом, как, впрочем, большая часть аспектов этого многофакторного явления. Интерес к водным растворам солей щелочных металлов связан не только с относительной простотой их спектров СЛ, но и с широким распространением этих соединений в природных жидкостях, в том числе физиологических. Ультразвук, например, широко используется в медицине. Его действие на жидкости сопровождается возникновением кавитационных пузырьков и сопутствующими кавитации эффектами, в том числе слабым свечением — сонолюминесценцией. Сонолюминесценция проявляется в виде очень коротких вспышек, коррелирующих с моментом пузырькового коллапса. Информацию о механизмах СЛ могут дать длительность пакетов излучаемых фотонов и их связь с различными фазами пузырьковой динамики, в том числе с моментом пика сжатия, когда излучается континуум спектра свечения, формируемый наиболее энергоемкими процессами. Метод время-коррелированного счета одиночных фотонов (time-correlated single photon counting — TCSPC), впервые примененный для ре-

жима стабильной СЛ одиночного пузырька, позволил определить длительность вспышки континуума  $\sim 150$  ps, одновременно предоставив доказательства нетепловой природы спектра СЛ в этом режиме [1]. Отметим, что нам известна только одна работа по использованию TCSPC для многопузырьковых систем, в которой представлены данные по длительности вспышки от интегрального спектра [2]. Сложность в получении подобных данных для многопузырьковых систем связана с несогласованностью вспышек отдельных пузырьков и малым количеством фотонов в вспышке. Тем не менее, разработанный нами метод временной корреляции с использованием программного обеспечения успешно позволяет извлекать данные о вспышках от „среднего“ пузырька в выделенных спектральных диапазонах, т.е. принадлежащих отдельным эмиттерам, а также оценивать временные сдвиги между их излучением [3–6]. В настоящей работе мы исследуем длительности вспышек свечения атомов щелочных металлов в разных экспериментальных условиях и разных условиях регистрации, методом TCSPC и предлагаем возможные объяснения полученных зависимостей.

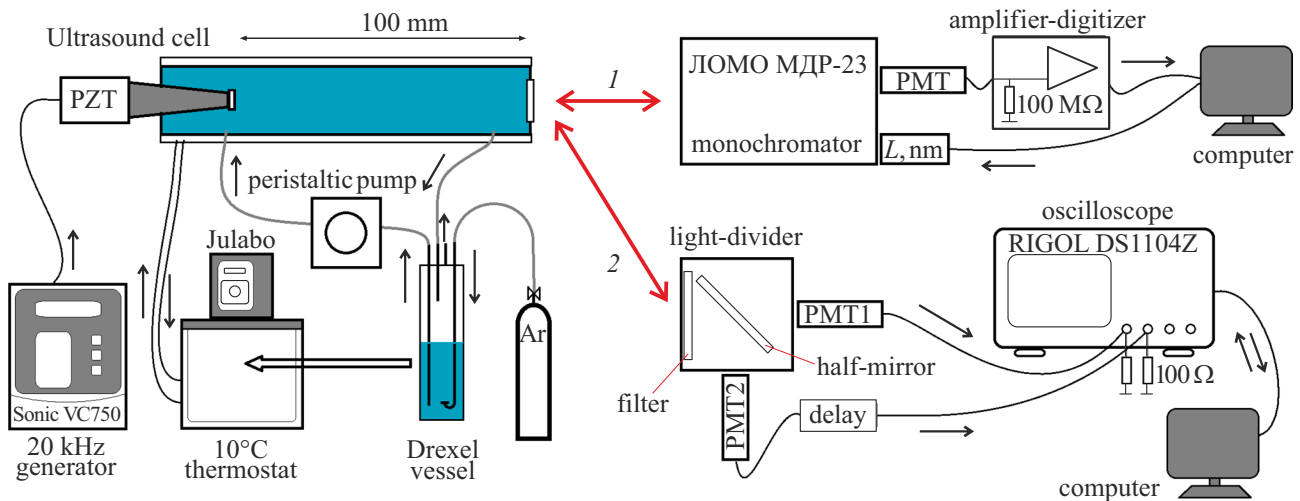


Рис. 1. Схема установки.

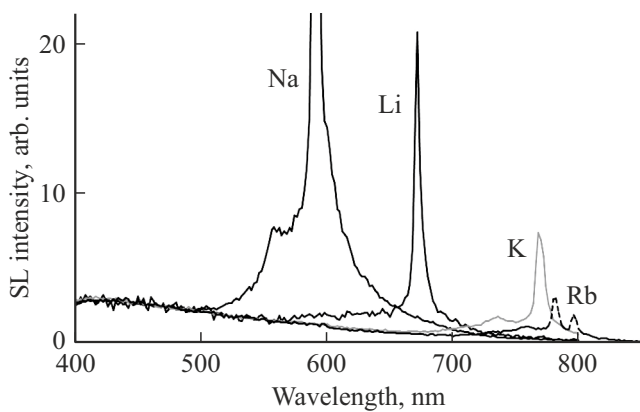
## Экспериментальная часть

На рис. 1 показана схема экспериментальной установки для измерения спектров многопузырьковой СЛ (1) и спектров фотонных корреляций (2). Исследовалась многопузырьковая СЛ водных растворов 1 и 3 М NaCl, KCl, LiCl, RbCl и для ряда концентраций NaCl, а также влияние поверхностно-активного вещества (ПАВ) на длительность вспышки атомов металла в растворах солей концентрации 2 мМ при добавлении 2 мМ додецилсульфата натрия (SDS). Растворы солей „хч“ объемом 0.5 л, приготовленные в дистиллированной воде, насыщали аргоном в склянке Дрекслея, помещенной в термостат Julabo F12. Скорость прокачки аргона через раствор составляла 0.02 л/мин. Температуру растворов поддерживали  $10 \pm 1^\circ\text{C}$ . Раствор непрерывно прокачивали через термостатируемую ячейку из нержавеющей стали объемом 50 мл с помощью перистальтического насоса, который также использовали для создания дополнительного давления в ячейке ( $\sim 0.2$  атм), что позволяло увеличить яркость линий металлов. Скорость прокачки раствора составляла 0.12 л/мин. В один торец ячейки помещали наконечник ультразвукового излучателя, площадь наконечника  $1.5\text{ cm}^2$ . Другой торец закрывали кварцевым окном, который соединяли (1) с входной щелью сканирующего монохроматора ЛОМО МДР-23 (ширина щели 2.2 мм, разрешение 2.9 нм) или (2) светоделителем счетчика корреляций. Расстояние от кварцевого окна ячейки до наконечника излучателя равнялось 100 мм. В качестве источника ультразвука использовали генератор Sonics Vibra Cell VC750, частота 20 кГц, отдаваемая мощность  $\sim 20$  Вт. Фотоумножитель ФЭУ-79 использовали в режиме накопления с высокоомной нагрузкой  $\sim 100\text{ M}\Omega$ , область чувствительности ФЭУ 300–800 нм, максимум блеска дифракционной решетки монохроматора 500 нм. Спектры СЛ получали без коррекции на спектральную чувствительность системы „ФЭУ+решетка“.

Длительность вспышек измеряли с помощью двухканального счетчика корреляций (2), построенного на базе двух ФЭУ-79, работающих в режиме счета фотонов с низкоомной нагрузкой  $\sim 100\text{ }\Omega$ , цифрового осциллографа RIGOL DS1104Z и компьютера (подробное описание дано в [3, 7]). В светоделитель помещали светофильтр и полупрозрачное зеркало, в качестве которого использовали три тонких кварцевых стекла, делящих световой поток на проходящий и отраженный в соотношении  $\sim 70 : 30\%$ . Длительность вспышек измеряли в режиме автокорреляции. В качестве линии задержки в одном из каналов использовали кабель длиной 3 м. Измеряемое значение длительности вспышки  $W$  получали как ширину на полувысоте (FWHM) гауссовой кривой путем аппроксимации корреляционного пика. Корреляционный метод, в нашем случае многопузырьковой СЛ, дает среднюю  $W$  пузырьков [4]. „Истинную“ длительность вспышки можно вычислить как  $W_r = ((W^2 - W_0^2)/2)^{1/2}$  с учетом поправки на собственную длительность  $W_0$ , вносимую счетчиком корреляций, а именно каждым ФЭУ и цепями оцифровки осциллографа [7]. Значение  $W_0$  оцениваем как  $\sim 1.7$  нс из следующих соображений. Длительность вспышек СЛ воды в схожих с нашими условиях была найдена равной 0.25 нс [2], наши измерения вспышек СЛ воды дали 1.8 нс [8]. Так как измеряемые  $W$  металлов в настоящей работе велики (5–40 нс), для них указанная поправка незначительна. Вспышки на разных длинах волн спектра выделяли с помощью широкополосных ( $\Delta\lambda \sim 200$  нм) светофильтров или монохроматора ( $\Delta\lambda \sim 5$  нм). Для линии Na применяли также узкополосный ( $\Delta\lambda \sim 11$  нм) интерференционный светофильтр BP589.

## Спектры СЛ и спектры корреляций

Спектры СЛ в диапазоне 400–850 нм 3 М растворов солей приведены на рис. 2. На фоне контину-



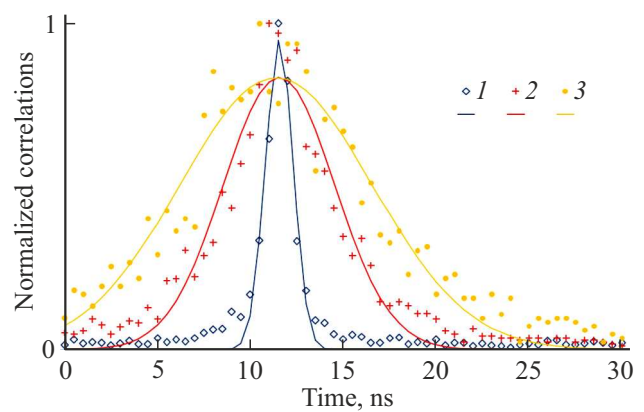
**Рис. 2.** Спектры СЛ водных 3 М растворов хлоридов щелочных металлов при насыщении Ar. Спектр Na обрезан по амплитуде, амплитуда пика в указанных единицах равна 58.

ума, простирающегося от ИК до УФ с максимумом  $\sim 420$  nm при данной спектральной чувствительности системы „ФЭУ+решетка“, наблюдаются значительно уширенные линии металлов. Дублетная структура линии видна только для Rb, для остальных металлов уширение линий не позволяет разрешить их дублет. Причиной уширения является высокая плотность излучающей среды, которая может превышать  $600 \text{ amg}$  ( $1 \text{ amg} = 2.6868 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) [9]. Сейчас в СЛ линиях щелочных металлов, в частности Na, выделяют две компоненты, широкую и узкую, когда на фоне уширенной плотностью среды линии наблюдается узкая несмещенная линия, соответствующая линии в спектре пламени. Природа узкой компоненты в спектре СЛ неясна [10–12]. Коротковолновую часть уширенной компоненты с заметным горбом называют голубым сателлитом, длинноволновый склон — красным сателлитом [13].

На рис. 3 показаны спектры фотонных автокорреляций и их аппроксимации гауссовыми кривыми на примере раствора 3 М NaCl, полученные с тремя разными светофильтрами, вырезающими из спектра СЛ континуум и спектральные интервалы разной ширины, включающие линию Na.

В [8] длительность вспышек континуума определена как  $\sim 1.8 \text{ ns}$  и была одинакова для всех длин волн. Континуум СЛ формируется процессами, вызванными адиабатическим нагревом пузырька, при этом тепловой механизм не является непосредственным источником свечения. Нагрев приводит к ионизации частиц, диссоциации молекул, образованию различных возбужденных состояний. В [14,15] предложен механизм высвечивания возбужденных, в том числе несвязанных состояний молекул, при высокотемпературных химических процессах в пузырьках. Длительность этих процессов, исходя из длительности вспышки, менее 1 ns.

Длительность вспышек свечения атомов металлов при СЛ по нашим измерениям имеет порядок  $\sim 10 \text{ ns}$ , зависит от длины волны по результатам [16] и, как



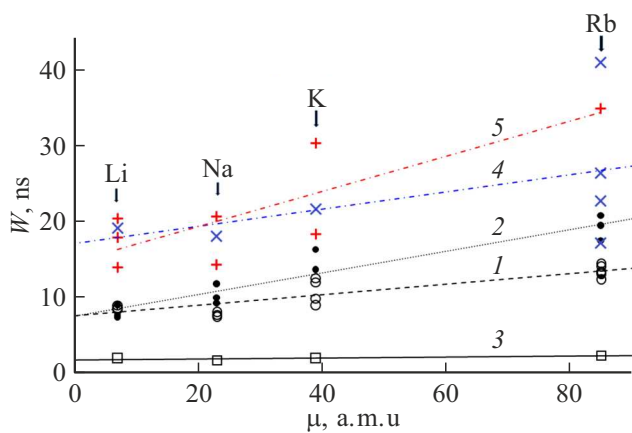
**Рис. 3.** Пример нормированных спектров фотонных корреляций (символы) и их гауссовых аппроксимаций (сплошные кривые), полученных при СЛ 3 М раствора NaCl с использованием светофильтров: „синего“, 250–400 nm (1); „красного“, 650–800 nm (2); „желтого“, 585–595 nm (3).  $W$  равна 1.7, 7.1, 12.2 ns соответственно.

показано ниже, от энергии возбуждения и атомной массы металла. Газовая среда пузырька в моменты времени, близкие к пику коллапса, состоит большей частью из инертного газа, который образует эксимеры „щелочной металл–инертный газ“, ответственные за голубой сателлит [13]. Там же [13] рассмотрены механизмы химического возбуждения металлов с участием радикалов. Предложены два механизма появления свободных нейтральных атомов щелочных металлов внутри пузырька — микрокапельный и слоевой [17]. Судя по длительности вспышки, время этих процессов также  $\sim 10 \text{ ns}$ .

Заметим, что естественное время жизни возбужденных состояний свободных атомов щелочных металлов (17–32 ns) имеет мало отношения к длительности их вспышек при СЛ. Как показали измерения, задержка вспышки Na после вспышки континуума составляет доли ns, тогда как задержка вспышки  $\text{Ce}^{3+}$  после континуума  $\sim 31 \text{ ns}$  совпадает с временем жизни его возбужденного состояния [16]. Возможно, для атомов щелочных металлов имеет место сильное безызлучательное тушение возбужденных состояний в отличие от  $\text{Ce}^{3+}$ .

### Эффекты атомной массы и энергии возбуждения

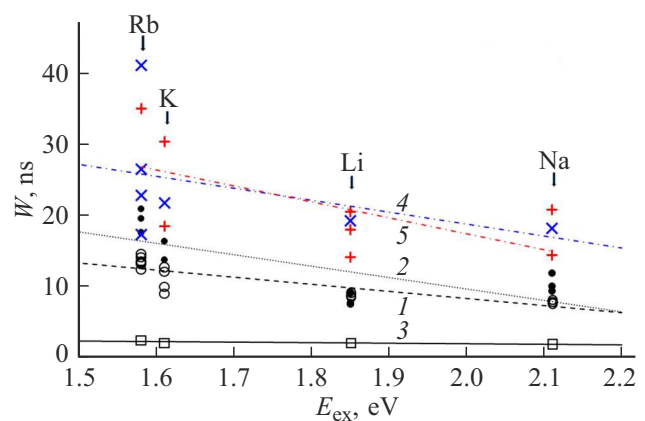
На рис. 4 показана длительность вспышки металлов при СЛ 3 и 1 М растворов их хлоридов в зависимости от атомной массы металла. При увеличении атомной массы в  $\sim 12$  раз  $W$  увеличивалась примерно вдвое, этот эффект более выражен для 1 М растворов. В [18] показано, что яркость полосы радикала OH (310 nm) при СЛ пропорциональна квадратному корню из приведенной массы частиц эмиттера (молекулы радикала OH) и тушителя (атомы разных инертных газов). Похожий



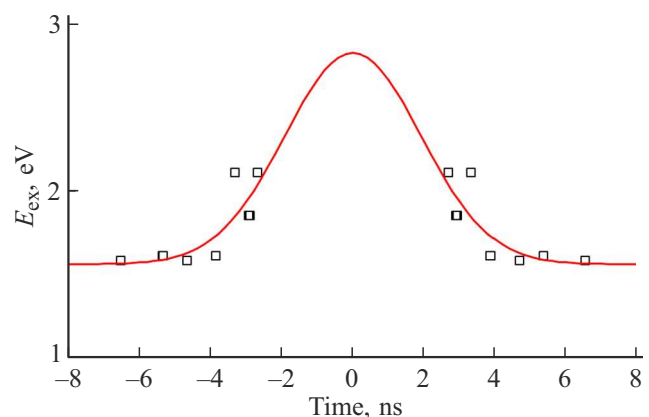
**Рис. 4.** Длительность вспышки атомов металлов в привязке к их атомной массе при СЛ растворов концентрации 3 М (1) и 1 М (2). Длительность вспышки континуума в тех же растворах (3). Длительность вспышки атомов металлов в растворах концентрации 2 мМ с добавлением 2 мМ SDS (4). Использованы широкополосные фильтры,  $\Delta\lambda \approx 200$  nm. Длительность вспышки щелочных металлов 3 М растворов в области их спектральных линий в узком спектральном диапазоне  $\Delta\lambda \approx 5$  nm (5). Выполнена линейная аппроксимация.

механизм безызлучательного тушения возбужденных состояний может быть актуален и в данном случае и будет влиять не столько на яркость, сколько на время высвечивания (эмиттеры — атомы металлов разной массы, тушители — атомы аргона).

На рис. 5 показана длительность вспышки металлов при СЛ в зависимости от энергии возбуждения линии  $E_{ex}$ . При увеличении  $E_{ex}$  на 0.5 eV  $W$  уменьшалась примерно вдвое. Это можно объяснить в рамках динамической модели формы линии металла [9] — время пребывания пузырька при более низкой температуре (в менее энергичном состоянии) больше, и, таким образом, металл с малой энергией возбуждения имеет возможность высвечиваться более длительно. Вспышка Na охватывает по времени вспышку континуума, середины этих вспышек практически синхронны [16], и мы полагаем, что это верно для других щелочных металлов. Развивая идею, можно построить зависимость  $E_{ex}$  от времени, поменяв оси местами на рис. 5 и откладывая величины  $W$  вокруг нуля оси времени (принят за пик коллапса), что показано на рис. 6 для СЛ от 1 и 3 М растворов солей. На рисунке  $W$  усреднены и скорректированы на величину  $W_0$ . Выполнена гауссова аппроксимация распределения точек, которая дает предполагаемый ход высвечивания эмиттеров разной энергии в процессе коллапса. Смущает то, что асимптота лежит на уровне 1.6 eV (это соответствует  $T \sim 18000$  K), однако вблизи момента коллапса в пузырьке нет термодинамического равновесия. Как известно из аналитической спектроскопии, подходящая для эмиссии щелочных металлов температура значительно ниже и составляет



**Рис. 5.** Длительность вспышки атомов металлов в привязке к их энергии возбуждения при СЛ растворов концентрации 3 М (1) и 1 М (2). Длительность вспышки континуума в тех же растворах (3). Длительность вспышки атомов металлов в растворах концентрации 2 мМ с добавлением 2 мМ SDS (4). Использованы широкополосные фильтры,  $\Delta\lambda \sim 200$  nm. Длительность вспышки атомов металлов 3 М растворов в области их спектральных линий в узком спектральном диапазоне  $\Delta\lambda \sim 5$  nm (5). Континуум условно обозначен на той же  $E_{ex}$ , что и линия атома металла. Выполнена линейная аппроксимация.

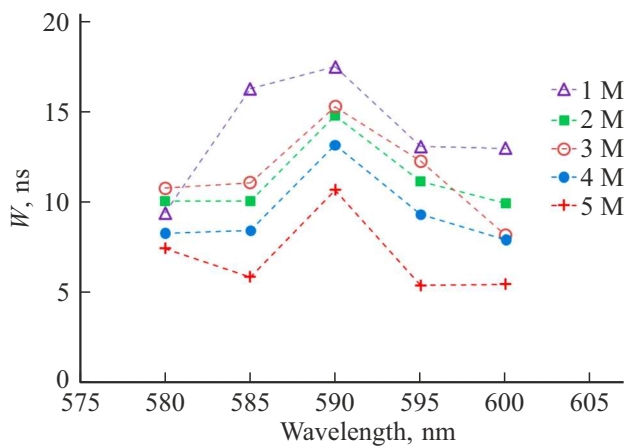


**Рис. 6.** Моделирование хода энергии в коллапсирующем пузырьке при СЛ 1 М и 3 М растворов по длительностям вспышек и энергиям возбуждения щелочных металлов. Коллапс принят симметричным по шкале времени. Длительности скорректированы на  $W_0$  и соответствуют расстояниям по шкале времени между точками, симметричными относительно пика коллапса.

2000–2500 K [19], 1700–1900 K [20,21], т.е. порядка 0.2 eV.

### Длительность вспышки вблизи центра линии Na

Как видно на рис. 4, 5 (кривые 5),  $W$  металла в узком спектральном интервале вблизи центра линии примерно вдвое больше, чем в широком спектраль-



**Рис. 7.** Длительность вспышки Na в растворах 1–5 М NaCl, измеренная в узких спектральных интервалах для пяти длин волн.

ном интервале. Это означает, что узкая компонента, которая возможна только при низкой плотности среды, излучается более длительно, чем компонента линии, уширенная плотностью, что согласуется с динамической моделью формы линии [9]. Этот результат был обнаружен ранее для раствора NaCl в работе [16] и подтвердился для растворов LiCl, KCl, RbCl в настоящей работе.

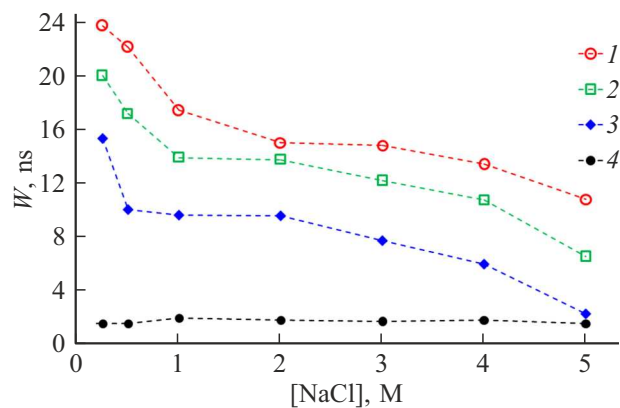
На рис. 7 показаны результаты измерений  $W$  для ряда концентраций NaCl в узких спектральных интервалах с использованием монохроматора ( $\Delta\lambda \sim 5$  nm) вдоль спектральной полосы Na, где яркость была достаточна для корреляционных измерений. Видно, что  $W$  непосредственно вблизи центра линии больше, чем в его окрестности.

Отметим, что разброс значений  $W$  при измерении вблизи центров спектральных линий металлов достаточно велик, как видно из рис. 4 и 5, а также для аналогичных данных на рис. 3, *a* и 3, *b* в работе [8]. Поскольку измерения  $W$  континуума [8], а также длительности вспышек  $\text{Ce}^{3+}$  [6], дают достаточно стабильный результат, такой разброс в данных нельзя списать на шум, вносимый счетчиком корреляций. Причину надо искать, как мы полагаем, в механизме и локализации эмиссии металла в пузырьковом облаке. Выделяют „сонолюминесцентную“ и „сонохимическую“ зоны [22,23]. Излучение континуума происходит из сонолюминесцентной зоны, где пузырьки испытывают почти сферический и почти одновременный коллапс. Излучение атомов металлов происходит в сонохимических зонах из пузырьков, подверженных поверхностным деформациям, при их фрагментации и образовании стримеров [24]. Коллапс „сонохимических“ пузырьков хаотичен по времени и интенсивности, что, по нашему мнению, является причиной разброса значений  $W$  щелочных металлов.

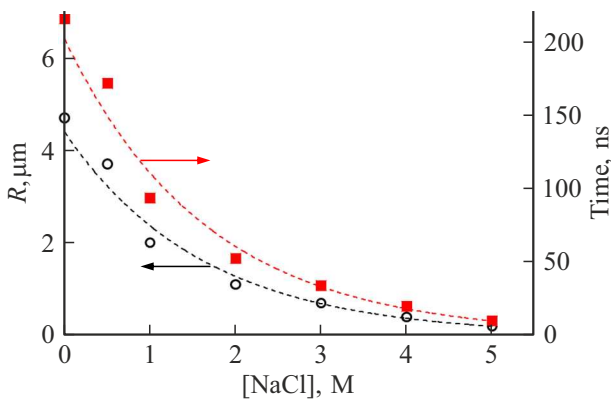
### Эффект концентрации

В растворах 3 М хлоридов щелочных металлов  $W$  была меньше примерно на четверть, чем в 1 М растворах (рис. 4, 5). Более детальное исследование раствора NaCl в ряду концентраций в спектральных интервалах разной ширины показало, что длительность вспышки Na уменьшается с увеличением концентрации раствора (рис. 8). Для измерений использовали монохроматор МДР (588–593 nm), узкополосный фильтр BP589 (585–596 nm), широкополосные фильтры (550–800 nm) и для сравнения фильтр, пропускающий только континуум СЛ (250–400 nm). Ранее было показано, что  $W$  континуума не зависит от длины волны во всем доступном диапазоне спектра [8]. Здесь мы получили, что  $W \sim 1.8$  ns (без поправки на собственную длительность  $W_0$ ) не зависит и от концентрации соли.

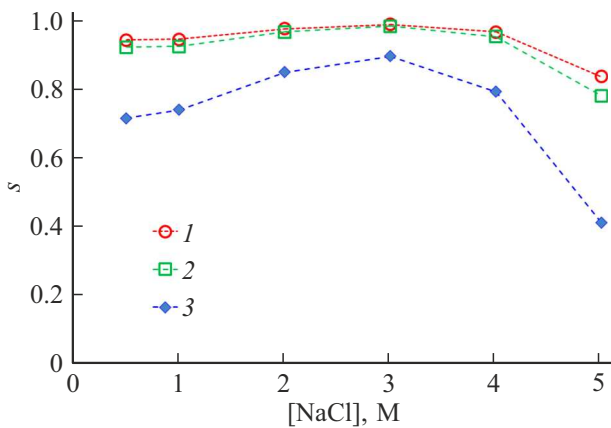
Уменьшение  $W$  металла при увеличении концентрации (рис. 8), как мы полагаем, связано с уменьшением среднего размера кавитационных пузырьков и, как результат, сужением временного интервала их коллапса. Размер пузырьков, согласно [25], существенно уменьшается с концентрацией. Данные [25], полученные в растворе NaCl для частоты ультразвука 355 kHz, приведены в виде графика на рис. 9. Размер пузырьков на частоте 20 kHz больше, чем при 355 kHz [22], но, очевидно, зависимость размера от концентрации должна сохраниться. Чтобы оценить длительность фазы сжатия пузырька, мы использовали решение Релея для времени захлопывания пустой сферической каверны радиуса  $R$  в жидкости плотностью  $\rho$  под действием приложенного давления  $P$ :  $t_0 = 0.915R(\rho/P)^{1/2}$ . Величины  $R$  взяты по [25], измеренные нами значения  $\rho$  для разных концентраций увеличивались от 1000 до 1180 kg/m<sup>3</sup>, принято значение  $P = 10^5$  Pa. Результаты расчетов приведены на рис. 9. Так как  $t_0$  прямо пропорционально  $R$ , его график практически повторяет график размера пузырьков. Поскольку вспышка занимает только часть фазы сжатия,



**Рис. 8.** Зависимость длительности вспышки Na от концентрации NaCl в спектральных интервалах, включающих линию Na, разной ширины:  $\lambda \sim 5$  (1), 11 (2), 200 nm (3). Для сравнения приведена длительность вспышек континуума (4).



**Рис. 9.** Размер пузырьков в растворах NaCl различной концентрации по данным [25] (кружки) и расчетное время захлопывания пузырька по Релею (квадраты). Выполнена экспоненциальная аппроксимация.



**Рис. 10.** Доля  $s$  яркости линии Na в вырезаемом спектральном диапазоне для случаев 1, 2, 3, указанных на рис. 8.

время захлопывания по Релею разумно согласуется с измеренными  $W$  металлов.

Значительный рост яркости континуума и падение яркости линии Na на высоких концентрациях NaCl приводят к тому, что широкополосные фильтры, пропускающие значительную часть континуума, показывают уменьшение  $W$  почти до 2 ns. Это связано не с физикой процесса, а с условиями наблюдения, и, по нашему мнению, объясняется уменьшением доли яркости линии Na в области пропускания фильтра. Доля  $s$  яркости линии Na в диапазонах, вырезаемых фильтрами, вычислена из спектров СЛ растворов NaCl соответствующей концентрации, спектра СЛ, содержащего только континуум, и спектров пропускания фильтров (рис. 10).

Сравним наши результаты с результатами работы [19] по схлопыванию одиночного пузырька, генерируемого лазерным импульсом в растворах NaCl различной концентрации, где длительность вспышки Na уменьшалась с  $\sim 135$  до  $\sim 30$  ps при увеличении концентрации с 0.2 до 6 М. Авторы [19] объясняли это двумя взаимно

дополняющими друг друга эффектами, которые сужают вспышку с обеих сторон временной шкалы. Резонансный захват излучения атомами Na приводит к увеличению эффективного времени жизни флуоресценции  $\tau_0$  свободных атомов Na и усиливается с ростом концентрации, отодвигая начало высвечивания Na от момента, принятого за начало возбуждения (100 ns перед пиком коллапса), с одной стороны. Безызлучательное тушение возбужденных состояний уменьшает  $\tau_0$  в плотной среде вблизи пика коллапса, что укорачивает время вспышки Na, с другой стороны.

В нашем случае при СЛ наблюдается аналогичная тенденция уменьшения длительности вспышки Na с ростом концентрации раствора. Мы предлагаем другое объяснение. В нашем случае существенный вклад дает зависимость среднего размера пузырьков от концентрации. Резонансный захват излучения сам по себе должен приводить к увеличению длительности вспышки. Хотя резонансный захват оценен в [19] как значительный, по нашему мнению, он подавлен процессами безызлучательного тушения. Такой вывод поддерживает практически нулевая измеренная задержка вспышки Na после вспышки континуума [16]. Синхронность вспышек Na и континуума в случае СЛ контрастирует с четкой очередностью вспышек при захлопывании пузырька, сгенерированного импульсом лазера. Причина этого различия неясна и требует дальнейших исследований.

При анализе длительности вспышки Na в пузырьках следует рассматривать следующие процессы: (1) условия, при которых возможно существование свободных атомов Na, (2) включение и выключение химических реакций, приводящих к возбуждению атомов Na, (3) интенсивное безызлучательное тушение возбужденных состояний в плотной среде и (4) несферичность пузырьков, излучающих Na, переводящая коллапс из высокоэнергетичного „короткого“ события в более растянутый во времени процесс, затрагивающий разные области пузырька.

## Эффект ПАВ

Длительности вспышек свечения атомов металлов, полученные с использованием широкополосных фильтров в растворах 2 mM SDS (для Na), 2 mM SDS+2 mM MCl ( $M=Li, K, Rb$ ), примерно вдвое больше, чем длительности вспышек в растворах солей более высоких концентраций без ПАВ (рис. 4, 5).

Добавление ПАВ позволяет наблюдать спектральные линии металлов при низких концентрациях: линия Na наблюдается в 0.1 mM растворе SDS, тогда как в растворе NaCl — начиная с 0.1 М. Эффект усиления понятен, так как ПАВ концентрирует ионы металла на границе пузырек–раствор. Присутствие ПАВ любого типа (катионного, анионного, неионного, цвиттерионного) в растворе соли щелочного металла ведет к усилению его спектральных линий при СЛ [26] и сужению их

спектрального профиля [27]. Сужение линии отражает уменьшение плотности излучающей среды, что, как мы полагаем, соответствует более длинным временным интервалам, охватывающим момент коллапса пузырька.

Отметим тенденцию при СЛ, в том числе и без добавления ПАВ: чем уже спектральная линия металла, тем больше длительность вспышки. Связь этих двух факторов со средним размером пузырьков неоднозначна. Так, размер пузырьков при малых концентрациях соли увеличивается [25], а при добавлении ПАВ уменьшается [28, 29].

Форма линии может меняться в различных экспериментальных условиях, в частности, при изменении концентрации соли, но и здесь наблюдения также противоречивы. При росте концентрации наблюдалось и сужение, и уширение, и неизменность формы линии Na. Так, в работе [30] ширина линии Na в 1 М растворе NaCl заметно больше, чем в 5 М растворе, асимметрия линии больше выражена в спектре 1 М раствора, а дублет линии явно выражен в спектре 5 М раствора. В [27] мы наблюдали неизменность формы и ширины линий Na и K для 0.5 и 5 М растворов NaCl и KCl. В [31] форма линии Na и ее интенсивность зависели от мощности ультразвука и изменялись при добавлении этанола. В спектре однопузырьковой СЛ раствора 0.1 mM SDS видны только узкие компоненты дублета Na, а вклад широкой компоненты незаметен, тогда как при многопузырьковой СЛ раствора 4 М NaCl дублет Na виден на заметном фоне уширенной линии [12].

## Заключение

Методом счета одиночных фотонов с временной корреляцией измерена длительность вспышек атомных линий щелочных металлов Na 589 nm, Li 671 nm, K 767 nm, Rb 780 nm в процессе многопузырьковой СЛ водных растворов хлоридов металлов, которая составила 5–40 ns.

Длительность вспышек линии металла увеличивалась в два раза, следуя увеличению массы атома в 12 раз и/или уменьшению энергии возбуждения атома металла на треть. Эффект массы связан с процессами тушения возбужденных состояний, эффект энергии возбуждения — с динамикой энергии в пузырьке при его коллапсе. На основе полученных данных построена модель хода энергии в пузырьке.

Длительность вспышек в узком спектральном интервале, включающем спектральную линию, примерно вдвое больше по сравнению с широким интервалом. Это согласуется с предложенной нами моделью формы линии.

Длительность вспышек в растворах 1 М солей Na, K, Rb больше, чем в 3 М растворах, примерно на четверть. В ряду концентраций NaCl длительность вспышки линии Na уменьшалась монотонно, что отражает уменьшение

среднего размера пузырьков при увеличении концентрации соли.

Длительность вспышек атомов металлов в растворах малой концентрации увеличивается при добавлении ПАВ. Поверхотно-активные вещества притягивают ионы металлов к поверхности пузырьков и увеличивают яркость линий металлов при СЛ на 2–3 порядка, понижают поверхностное натяжение, повышают вязкость раствора, увеличивая время, при котором условия в пузырьках пригодны для высвечивания линий металлов.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках бюджетной темы № 124022100074-9.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] B. Gompf, R. Gunter, G. Nick, R. Pecha, W. Eisenmenger. *Phys. Rev. Lett.*, **79** (7), 1405 (1997). DOI: 10.1103/PhysRevLett.79.1405
- [2] I. Ko, H.-Y. Kwak. *J. Phys. Soc. Japan*, **79** (12), 124401 (2010). DOI: 10.1143/JPSJ.79.124401
- [3] М.В. Казачек, Т.В. Гордейчук. *ПТЭ*, **62**, 28 (2019). DOI: 10.1134/S0032816219010117 [M.V. Kazachek, T.V. Gordeychuk. *Instrum. Exp. Tech.*, **62** (1), 26 (2019). DOI: 10.1134/S0020441219010081].
- [4] 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].
- [5] М.В. Казачек, Т.В. Гордейчук. *Письма ЖТФ*, **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].
- [6] М.В. Казачек, Т.В. Гордейчук. *Опт. и спектр.*, **129** (9), 1152 (2021). DOI: 10.21883/OS.2021.09.51342.2328-21 [M.V. Kazachek, T.V. Gordeychuk. *Opt. Spectrosc.*, **129** (9), 1283 (2021). DOI: 10.1134/S0030400X20100124].
- [7] М.В. Казачек. *ПТЭ*, **66** (6), 176 (2023). DOI: 10.31857/S003281622304002X [M.V. Kazachek. *Instrum. Exp. Tech.*, **66** (6), 1066 (2023). DOI: 10.1134/S0020441223040024].
- [8] М.В. Казачек, Т.В. Гордейчук. *Опт. и спектр.*, **131** (9), 1236 (2023). DOI: 10.21883/OS.2023.09.56610.5274-23 [M.V. Kazachek, T.V. Gordeychuk. *Opt. Spectrosc.*, **131** (9), 1175 (2023). DOI: 10.61011/EOS.2023.09.57345.5274-23].
- [9] М.В. Казачек, Т.В. Гордейчук. *Письма ЖТФ*, **37** (6), 39 (2011). [M.V. Kazachek, T.V. Gordeychuk. *Tech. Phys. Lett.*, **37** (3), 262 (2011). DOI: 10.1134/S1063785011030242].
- [10] Y. Hayashi, P.-K. Choi. *Ultrason. Sonochem.*, **23**, 333 (2015). DOI: 10.1016/j.ultsonch.2014.07.012
- [11] R. Nakajima, Y. Hayashi, P.-K. Choi. *Japan. J. Appl. Phys.*, **54**, 07HE02 (2015). DOI: 10.7567/JJAP.54.07HE02

- [12] P.-K. Choi, K. Takumori, H.-B. Lee. *Ultrason. Sonochem.*, **38**, 154 (2017). DOI: 10.1016/j.ultsonch.2017.03.015
- [13] F. Lepoint-Mullie, N. Voglet, T. Lepoint, R. Avni. *Ultrason. Sonochem.*, **8**, 151 (2001). DOI: 10.1016/S1350-4177(00)00030-4
- [14] Y.T. Didenko, S.P. Pugach. *J. Phys. Chem.*, **98**, 9742 (1994).
- [15] Y.T. Didenko, W.B. McNamara III, K.S. Suslick. *J. Phys. Chem.A*, **103**, 10783 (1999).
- [16] М.В. Казачек, Т.В. Гордейчук. *Акустический журнал*, **70** (4), 33 (2024). [M.V. Kazachek, T.V. Gordeychuk. *Acoustical Phys.*, **70** (4), 619 (2024)].
- [17] D.J. Flannigan, K.S. Suslick. *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 134301 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.134301
- [18] J.B. Young, J.A. Nelson, W. Kang. *Phys. Rev. Lett.*, **86** (12), 2673 (2001). DOI: 10.1103/PhysRevLett.86.2673
- [19] H.-C. Chu, S. Vo, G.A. Williams. *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 204301 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.204301
- [20] M.G. Woldring. *Anal. Chim. Acta*, **8**, 150 (1953). DOI: 10.1016/S0003-2670(00)87624-2
- [21] C.Th.J. Alkemade, Tj. Hollander, W. Snelleman, P.J.Th. Zeegers. *Metal vapours in flames* (Pergamon Press, 1982). DOI: 10.1002/bbpc.19830871140
- [22] A. Brotchie, F. Grieser, M. Ashokkumar. *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 084302 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.084302
- [23] D. Sunartio, K. Yasui, T. Tuziuti, T. Kozuka, Y. Iida, M. Ashokkumar, F. Grieser. *Chem. Phys. Chem.*, **8**, 2331 (2007). DOI: 10.1002/cphc.200700426
- [24] S.-i. Hatanaka, S. Hayashi, P.-K. Choi. *Japan. J. Appl. Phys.*, **49** (7S), 07HE01 (2010). DOI: 10.1143/JJAP.49.07HE01
- [25] R. Pflieger, J. Lee, S.I. Nikitenko, M. Ashokkumar. *J. Phys. Chem. B*, **119**, 12682 (2015). DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b08723
- [26] Т.В. Гордейчук, М.В. Казачек. *ЖФХ*, **93** (5), 793 (2019). DOI: 10.1134/S004445371905011X [T.V. Gordeychuk, M.V. Kazachek. *Russ. J. Phys. Chem. A*, **93** (5), 1000 (2019). DOI: 10.1134/S003602441905011X].
- [27] М.В. Казачек, Т.В. Гордейчук. *Письма ЖТФ*, **39** (21), 76 (2013). DOI: 10.1134/S1063785013110060 [M.V. Kazachek, T.V. Gordeychuk. *Tech. Phys. Lett.*, **39** (11), 972 (2013). DOI: 10.1134/S1063785013110060].
- [28] J. Lee, M. Ashokkumar, S. Kentish, F. Grieser. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16810 (2005). DOI: 10.1021/ja0566432
- [29] J. Lee, S.E. Kentish, M. Ashokkumar. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 5095 (2005). DOI: 10.1021/jp0476444
- [30] A.M. Brodsky, L.W. Burgess, A.L. Robinson. *Phys. Lett. A*, **287**, 409 (2001). DOI: 10.1016/S0375-9601(01)00511-4
- [31] P.-K. Choi, S. Abe, Y. Hayashi. *J. Phys. Chem. B*, **112**, 918 (2008). DOI: 10.1021/jp709661z