

21

АКАДЕМИЯ НАУК СССР СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ

препринт 209

П.И.Голубничий, В.Д.Гончаров, Х.В.Протопопов

СОНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ЖИДКОСТЯХ
III. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРЕННЫХ ГАЗОВ
И ОТСТУПЛЕНИЯ ОТ ТЕПЛОВОЙ ТЕОРИИ

Новосибирск
1968

П.И.Голубничий, В.Д.Гончаров, Х.В.Протопопов

СОНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ЖИДКОСТЯХ
III. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРЕННЫХ ГАЗОВ И ОТСТУПЛЕНИЯ
ОТ ТЕПЛОЙ ТЕОРИИ

А Н Н О Т А Ц И Я

Изучалось влияние растворенных газов (H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , Ar , He) на относительные амплитуды A , скорости генерации N и фазовые положения вспышек сонолюминесценции (соновспышек) в воде, глицерине, H -октане и H -декане. В случае H -октана и H -декана отмечено возрастание A с понижением потенциала ионизации газа. Обнаружены случаи несоответствия фазовых положений соновспышек в воде и глицерине с тепловой теорией. Обсуждается возможность вклада электрических явлений в механизм возбуждения сонолюминесценции.

1. ВВЕДЕНИЕ

Свечение, которое возникает в жидкости, кавитирующей под действием ультразвука, называют сонолюминесценцией (СЛ). В настоящее время общепринятой является, предложенная Нолтингом и Непайрсом, тепловая теория возбуждения СЛ / 1 /.

Согласно этой теории, СЛ представляет собою термическое излучение газов, раскаляющихся в результате адиабатического сжатия при быстром схлопывании кавитационных полостей в жидкостях.

Авторы / 1 / вывели дифференциальное уравнение движения границы парогазового пузырька в поле переменных давлений путем совместного решения обоих основных уравнений гидродинамики и уравнения непрерывности.

$$\ddot{R} + \frac{3}{2} \dot{R}^2 + \frac{2\alpha}{\rho} R - P_n / \rho - \left(\frac{1}{\rho}\right) \left(P_{ст} - P_n + \frac{2\alpha}{R_0}\right) \left(\frac{R_0}{R}\right)^3 = \frac{1}{\rho} \cdot (P_{ст} - P_0 \sin \omega t) \quad (1),$$

где P_0 - амплитуда звукового давления, $P_{ст}$ статическое давление, ρ - плотность жидкости, α - коэффициент поверхностного натяжения, R_0 и R - соответственно, начальный и текущий радиус пузырька. Решение уравнения (1) приводит к существенно нелинейной зависимости радиуса пузырька от фазы звуковых колебаний. Как доказали расчеты, выполненные авторами / 1 / для различных внешних условий, движение пузырьков в течение одного периода можно разделить на три характерных стадии: 1) Плавное увеличение радиуса пузырька в течение всего полупериода растяжения (отрицательного звукового давления) и в начале полупериода сжатия, когда пузырёк продолжает расширяться по инерции. 2) Плавное уменьшение радиуса пузырька при последующем сжатии. 3) Резкое сокращение радиуса пузырька (стадия захлопывания), происходящее вблизи максимума звукового давления. Позднее Флинн / 2 /, решая уравнение (1) при уточненных начальных условиях, нашёл, что схлопывание пузырька должно происходить в фазе сжатия вблизи того момента, когда растяжение сменяется сжа-

тием, то-есть при звуковом давлении, близком к нулю.

Согласно / 1 /, в процессе схлопывания пузырька происходит адиабатическое сжатие газа, которое влечет за собой значительное повышение температуры. Можно считать, что

$$T_2 = T_0 (R_m/R)^3 (\gamma-1) \quad (2)$$

Здесь T_2 и T_0 - температура газа в процессе сжатия и начальная температура газа, соответственно; R_m - радиус пузырька, с которого начинается интенсивное схлопывание. Для начальных условий $T_0 = 300^\circ\text{K}$ и $\gamma = 4/3$ (для воздуха), температура газа, достигаемая для $R_m/R_0 = 30$ будет порядка 10000°K . Наличием столь высокой температура газа и объясняется свечение.

Из других теорий СЛ необходимо отметить первоначальную микроразрядную теорию Френкеля / 3 / и термохимическую теорию Гриффинга и Сетте / 4 /. Френкель / 3 / предположил, что благодаря быстрому уменьшению давления происходит разрыв жидкости по некоторой поверхности с образованием линзообразной полости. Электрические заряды противоположных знаков, возникающие на стенках полости благодаря статистическим флуктуациям распределения зарядов могут вызвать микро-разряд внутри полости, когда при её расширении начинают выполняться условия разряда (размеры полости становятся больше длины свободного пробега электрона в газе). Таким образом, согласно микроразрядной теории / 3 /, вспышка свечения в кавитационной полости должна ожидать в первой половине периода расширения. В термохимической теории / 4 / предполагается, что СЛ происходит в результате рекомбинации молекул, диссоциированных при нагревании во время схлопывания полости. Из всех теорий СЛ тепловая теория находится в наилучшем соответствии с экспериментальными фактами. Например, интенсивность свечения кавитирующей воды возрастает с увеличением показателя адиабаты γ и с уменьшением теплопроводности растворенного газа / 5 /, как это и должно непосредственно следовать из тепловой теории. Особенно сильным подтверждением тепловой теории можно считать появление вспышек сонолюминесценции (соновспышек) в фазе сжатия, наблюдавшееся многими авторами / 6,7,8,9/. Между тем, известны случаи появ-

ления соновспышек в фазе растяжения /11,12/, которые не объясняются тепловой теорией и, по-видимому, требуют её дополнения. Большая часть данных, полученных в настоящей работе при исследовании влияния растворенных газов на СЛ находится в согласии с тепловой теорией. Тем не менее, обнаружены некоторые новые факты, которые не находят объяснение в рамках последней, и, возможно, указывают на вклад электрических явлений в механизм СЛ.

2.3. Влияние газов на сонолюминесценцию жидкостей

Изучалось влияние газов, растворенных в жидкостях, на амплитуду и скорости генерации соновспышек, а также на моменты их появления относительно фазы ультразвуковых колебаний. (Установка и методика измерений описаны в /19/). Жидкости насыщались исследуемыми газами путем барбати-рования в течение 20 минут.

Влияние замены растворенного воздуха другим газом на амплитуды соновспышек в воде и *n*-октане при 20°C показано в табл. 1. Было найдено, что углекислый газ, азот и водород в обеих этих жидкостях вызывают уменьшение амплитуд соновспышек.

ТАБЛИЦА I

отношения амплитуд соновспышек A_2/A_1 х) в воде и в H -октане при $20^\circ C$ и свойства растворенных газов

Используемый газ	H_2	N_2	воздух	O_2	A_2	CO_2	He
Потенциал ионизации газа (эВ)	15,4	15,5		12,2	15,75	-	12,1
Теплопроводность 10^{-4} калсм $^{-1}$ град $^{-1}$ сек $^{-1}$	4,10	0,58	0,58	0,59	0,33	0,33	0,12
$\gamma = C_p/C_v$			1,33		1,65		1,67
A_2/A_1 в воде	0,5	0,7	1,0	0,3	2,7	0	7,0
A_2/A_1 в H -октане	0,5	0,5	1,0	8,0	0,8	0	10,0

Эффективный тушитель свечения в газовой фазе - углекислый газ оказался чрезвычайно сильным тушителем и для акустического свечения. После насыщения углекислым газом соновспышек в рассматриваемых жидкостях не наблюдались вовсе. Кислород по-разному влияет на амплитуду соновспышек в обеих жидкостях. В воде он довольно сильно гасит свечение, а в H -октане почти на порядок увеличивает амплитуду соновспышек. Скорость генерации соновспышек в H -октане после насыщения кислородом также очень сильно (более, чем на порядок) возрастает (рис.1). Аналогичные эффекты увеличения амплитуды и скорости генерации соновспышек при насыщении кислородом наблюдались и в случае H -декана. Интересно, что насыщение воды кислородом

х) A_2 и A_1 - амплитуды соновспышек при насыщении данной жидкости каким-либо газом и воздухом, соответственно.

приводит к сдвигу моментов возникновения вспышек в сторону фазы растяжения.

Тяжелые благородные газы - аргон и ксенон, вообще говоря, неизменно давали увеличение интенсивности СЛ при насыщении ими жидкостей и лишь степень усиления интенсивности свечения была различной (табл. II). Исключением из правила являются H -октан и H -декан, при насыщении которых аргон амплитуды соновспышек и интенсивности свечения оказываются меньше, чем при насыщении воздухом.

Согласно тепловой теории СЛ, интенсивность акустического свечения должна возрастать с увеличением показателя адиабаты γ растворенного газа / 1 /, а при равных γ интенсивность СЛ должна убывать с повышением степени адиабатичности сжатия, то-есть с увеличением теплопроводности газа / 5 /.

ТАБЛИЦА II

Увеличение интенсивности сонолюминесценции I_x/I_0 в некоторых жидкостях в результате насыщения ксеноном при $20^\circ C$.

Жидкость	I_x/I_0
Глицерин	4
Этиленгликоль	5,5
Диметилфталат	8
Вода	100
Толуол	13
Ацетон	16
Этиловый спирт	60

х) I_x и I_0 , соответственно, интенсивности СЛ при насыщении жидкостей ксеноном и воздухом.

Как видно из табл. 1, зависимости амплитуд соновспышек в воде от величины δ и от теплопроводности газов находятся в соответствии с тепловой теорией СЛ. Между тем для амплитуды соновспышек в H -октане подобного соответствия не наблюдается, но обнаруживается возрастание амплитуды соновспышек с уменьшением потенциала ионизации газа.

Интересно изменение скорости генерации соновспышек со временем при насыщении различными газами (рис. 1). При насыщении H -октана ксеноном время, в течение которого СЛ достигает максимума, равняется десяти минутам, и при насыщении аргоном - трем. При насыщении H -октана кислородом и воздухом число соновспышек резко убывает сразу с момента начала озвучивания.

Различия в изменении скорости генерации N со временем, по-видимому, объясняются неодинаковой скоростью роста газовых зародышей за счет диффузии в них газов с различной подвижностью, а также разницей в скоростях конкурирующих процессов (I) цепного размножения кавитационных пузырьков /10/ и (II) коагуляции этих пузырьков под действием сил Бьеркнесса /13/. Цепному процессу размножения кавитационных полостей благоприятствует характерная для случая насыщения тяжелыми благородными газами высокая интенсивность схлопывания кавитационного пузырька, благодаря которой может эффективно происходить дробление последнего с возникновением нескольких зародышей новых кавитационных полостей. В случае насыщения кислородом или воздухом степень адиабатичности сжатия меньше, а скорость роста пузырьков - больше, чем в случае насыщения тяжелыми благородными газами. Поэтому здесь должны преобладать процессы коагуляции, уменьшающие концентрацию кавитационных пузырьков со временем.

При исследовании фазового положения моментов появления соновспышек было найдено, что в воде, насыщенной ксеноном, фаза соновспышек приходится на минимум звукового давления. Следует отметить, что такое положение соновспышек устанавливается не сразу. В первые моменты озвучивания соновспышки имеют место только в фазе сжатия, затем следует "переходный период", когда наблюдается появление соновспышек, как в фазе сжатия, так и в минимуме фазы растяжения и, наконец, следует устойчивое их появление в минимуме фазы растяжения. Это последнее состояние

оказывается очень устойчивым. Оно мгновенно воспроизводится при повторном озвучивании, даже если предыдущее озвучивание производилось сутками ранее. Сопоставление вышесказанного с зависимостью скорости генерации соновспышек от времени (рис. 1) показывает, что "переходный период" во времени связан со стадией роста N . Это может означать, что за счет выпрямленной диффузии ксенона из жидкости в полость формируются новые кавитационные центры, которые дают вспышки в фазе растяжения.

Появление соновспышек в течение одного периода как в максимуме, так и в минимуме звукового давления наблюдалось также при озвучивании глицерина, насыщенного ксеноном. Между тем, при насыщении глицерина воздухом соновспышки имели место только в фазе сжатия.

3. О механизме сонолюминесценции в жидкостях

Из данных ряда авторов (см. 6,7,8,11,12) и результатов настоящей работы следует, что источником сонолюминесценции в жидкостях является газовая фаза. Спорным однако остается вопрос о механизме возбуждения газового содержимого кавитационной полости. В самом деле, нетрудно видеть, что основным критерием, определяющим достоверность тепловой теории СЛ, является соотношение между моментом появления вспышки и фазовой звукового поля. Однако именно здесь имеется несоответствие с этой теорией некоторых экспериментальных фактов, полученных, как в /11,12/, так и в настоящей работе. Изучению фазовых соотношений уделяли внимание многие исследователи. Полученные ими результаты приведены в таблице III.

ТАБЛИЦА III

Положение соновспышек относительно фазы звукового поля

А в т о р ы	Фазовые соотношения
Вагнер /11/	В мин. фазы <u>растяжения</u> (появление соновспышек в обсах полупериодах при насыщении криптоном).
Джермен /12/	У нелетучих жидкостей - в мин. фазы <u>растяжения</u> У летучих - в макс. <u>сжатия</u> или раньше.
Мейер и Кутруф /6/	В фазе <u>сжатия</u> (в конце разрушения пузырька).
Гюнтер /8/	В фазе <u>сжатия</u> (при разрушении пузырька)
Голубничий, Гончаров, Протопопов (настоящая работа)	В начале фазы сжатия (сдвиг к макс. фазе сжатия при увеличении температуры жидкости, к мин. фазы растяжения при насыщении кислородом и еще больший сдвиг в ту же сторону при насыщении ксеноном; появление соновспышек в обоих полупериодах при насыщении воды и глицерина ксеноном).
Маклей	В фазе <u>сжатия</u>
Гольройд /9/	

Наиболее убедительным подтверждением тепловой теории следует считать результаты работ Негиши /7/, Мейера и Кутруфа /6/, по той причине, что лишь в этих работах была найдена связь между моментом вспышки и состоянием кавитационного пузырька. Очевидно, что важна именно эта связь, поскольку изменение размеров кавитационного пузырька и соответствующее изменение давления в нем являются нелинейными по отношению к синусоидальному изменению звукового давления, в результате чего схло-

пывание может произойти раньше наступления максимума звукового давления /2/. Нами было найдено, что соновспышки обычно появляются в начале фазы сжатия. Это не противоречит тепловой теории, а лишь является подтверждением вышесказанного. Однако даже столь убедительные данные не позволяют принять тепловую теорию СЛ, как единственно возможную и верно объясняющую механизм возникновения свечения при кавитации, поскольку имеется другой ряд фактов. Совершенно необъяснимы, с точки зрения тепловой теории СЛ, являются такие наблюдающиеся в нашей и других работах явления, как 1) сдвиг фазы соновспышек в сторону минимума фазы растяжения при насыщении воды ксеноном и кислородом;

2) появление соновспышек в обоих полупериодах звукового давления при насыщении воды и глицерина ксеноном (аналогичные явления наблюдались при насыщении криптоном /11/); 3) "переходные процессы", заключающиеся в том, что в начале озвучивания воды, насыщенной ксеноном, положение фазы соновспышки оказывается неустойчивым (соновспышки появляются то в фазе сжатия, то в фазе растяжения);

4) наличие соновспышек в фазе растяжения, замеченное в работах /11, 12/; 5) зависимость амплитуды вспышек в H -октане от вида насыщающего газа, которая лучше коррелирует с потенциалом ионизации газа, чем с его теплопроводностью (табл.1); 6) электрические разряды в кавитирующих пузырьках, зарегистрированные Скоробогатовым /14/ в фазе сжатия. Можно отметить также возрастание электропроводности жидких углеводородов и их галогенопроизводных на 40 и более % во время действия ультразвука (см. работу /15/ и ссылки в ней).

Как уже отмечалось, схлопывание полости есть результат действия сил внешнего давления и сил межмолекулярного взаимодействия. Если даже предположить, что внешнее звуковое давление только лишь надрывает жидкость (слегка увеличивает зародыши кавитации), а за схлопывание ответственны силы межмолекулярного взаимодействия, то появление вспышек в фазе растяжения все же никак не удастся объяснить с точки зрения тепловой теории. В самом деле, пузырек должен быть достаточно мал, чтобы силы межмолекулярного взаимодействия влияли бы существенным образом на динамику кавитации и схлопывали бы его в фазе растяжения, когда растягивающие усилия внешнего поля еще достаточно велики. С другой стороны, он должен быть

велик, чтобы в результате сжатия могло произойти "накаливание" его газового содержимого. Замена воздуха ксеноном вряд ли может столь сильно повлиять на динамику кавитации, что при этом момент схлопывания полости сдвинется на полпериода звуковых колебаний.

Вспышки сонолюминесценции, появляющиеся в фазе растяжения, не могут быть также следствием таких микрозарядов в полостях, которые постулировал Френкель в своей теории /3/. Предложенная им теория вообще кажется маловероятной. В самом деле, существенная часть теории Френкеля состоит в том, что звуковое поле разрывает жидкость и получаются несферические кавитационные полости молекулярных размеров. Однако, для подобного разрыва необходимы амплитуды отрицательного давления $10^3 + 10^4$ атм, которые значительно больше реальных амплитуд, вызывающих звуковую кавитацию. В настоящее время с большой достоверностью известно, что кавитационные полости не возникают из разрывов в "сплошной" жидкости, а вырастают из стабилизированных газовых зародышей. Не в пользу микрозарядной теории свидетельствует и тот факт, что добавление сильных электролитов к воде увеличивает интенсивность СЛ /16/, в то время, как заряды на стенках полости должны быть очень чувствительны к изменению проводимости жидкости. При её увеличении заряд во все большей степени происходил бы через жидкость в форме ионного тока проводимости. В результате свечение должно было бы ослабляться, а не усиливаться. Итак, тепловая теория не может объяснить появление соновспышек в фазе растяжения и наличие ряда экспериментальных фактов (см. п. 1-6), а микрозарядная теория, скорее всего не верна.

Отвергая теорию Френкеля, тем не менее нельзя полностью отказываться от возможного участия электрических процессов в явлениях, ответственных за свечение при кавитации жидкостей. Одним из возможных процессов, дающих вклад в электрические явления, может быть термическая ионизация, которая наряду с тепловым возбуждением газового содержимого полости имеет место при адиабатическом сжатии /17/. Если кавитационная полость не исчезает или не распадается на мельчайшие газовые пузырьки после схлопывания, то при её последующем расширении будет возможно разделение зарядов, возникших при термической ионизации. Более подвижные заряды {электроны} за счет диффу-

зии будут уходить на стенки полости, захватываясь там молекулами жидкости и образуя электроотрицательные ионы, а внутри полости при этом возникает нескомпенсированный положительный заряд. Электрические поля, возникающие из-за наличия такого разделения зарядов, по-видимому, слишком малы для осуществления условий электрического пробоя. Тем не менее, не исключено, что при многократном повторении кавитационного процесса в полости и на её стенках могут накапливаться значительные заряды и возникают поля, достаточные для электрического разряда в газе. Однако, обсуждаемый процесс разделения зарядов вряд ли может быть эффективным в электроотрицательных газах, подобных кислороду. Так что пока остается не ясным к каким следствиям может привести наличие термической ионизации.

Другим возможным электрическим процессом является генерация зарядов на стенках при образовании новой поверхности в процессе роста кавитационного пузырька. Такой род поверхностной ионизации жидкости аналогичен трибоэлектрическому эффекту, при котором на границе жидких диэлектриков типа *n*-гексана или *n*-октана с воздухом возможно возникновение значительных потенциалов порядка $10^4 + 10^5$ в / 21 /. Пульсации кавитационного пузырька, предшествующие схлопыванию /20/, могут способствовать накоплению на его стенках и в наполняющем газе значительных трибоэлектрических зарядов и достижению условий электрического пробоя. Так как трибоэлектрический эффект характерен в значительно большей степени для жидких углеводородов, чем для полярных ассоциированных жидкостей /21/, то его вклад в механизм СЛ должен быть гораздо больше в случае *n*-октана, чем в случае воды или глицерина. Отмеченная выше зависимость амплитуды СЛ от потенциала ионизации растворенного газа, обнаруженная для *n*-гексана, и отсутствие такой зависимости для воды хорошо объясняются этим возможным различием вкладов трибоэлектрического эффекта в механизм СЛ.

Пока не получили удовлетворительного объяснения фазовые сдвиги и "переходные процессы", вызываемые в воде и глицерине кислородом или ксеноном. Возможно, эти явления также обусловлены электрическими разрядами в кавитационных полостях. Кавитирующий газовый пузырек здесь может постепенно заряжаться из-за формирования ионного двойного слоя на его стенках, а также в результате некоторой ионизации газа при переходе его из жидкости в полость.

Следует отметить один любопытный момент, связанный с возможным вкладом электрических явлений в механизм возбуждения соновспышек. В случае чисто термического возбуждения свечения, вызываемое ультразвуком в жидкостях, строго говоря, не может быть названо люминесценцией. Последняя определяется как спонтанное излучение достаточной длительности, избыточное над термическим излучением /18/. С этой точки зрения акустическое свечение не является чистой люминесценцией, а представляет суперпозицию температурного излучения и люминесценции. Можно сказать, что ультразвуковое свечение в тем большей степени является люминесценцией, чем больше в нем вклад свечения при электрических разрядах или в результате химического возбуждения.

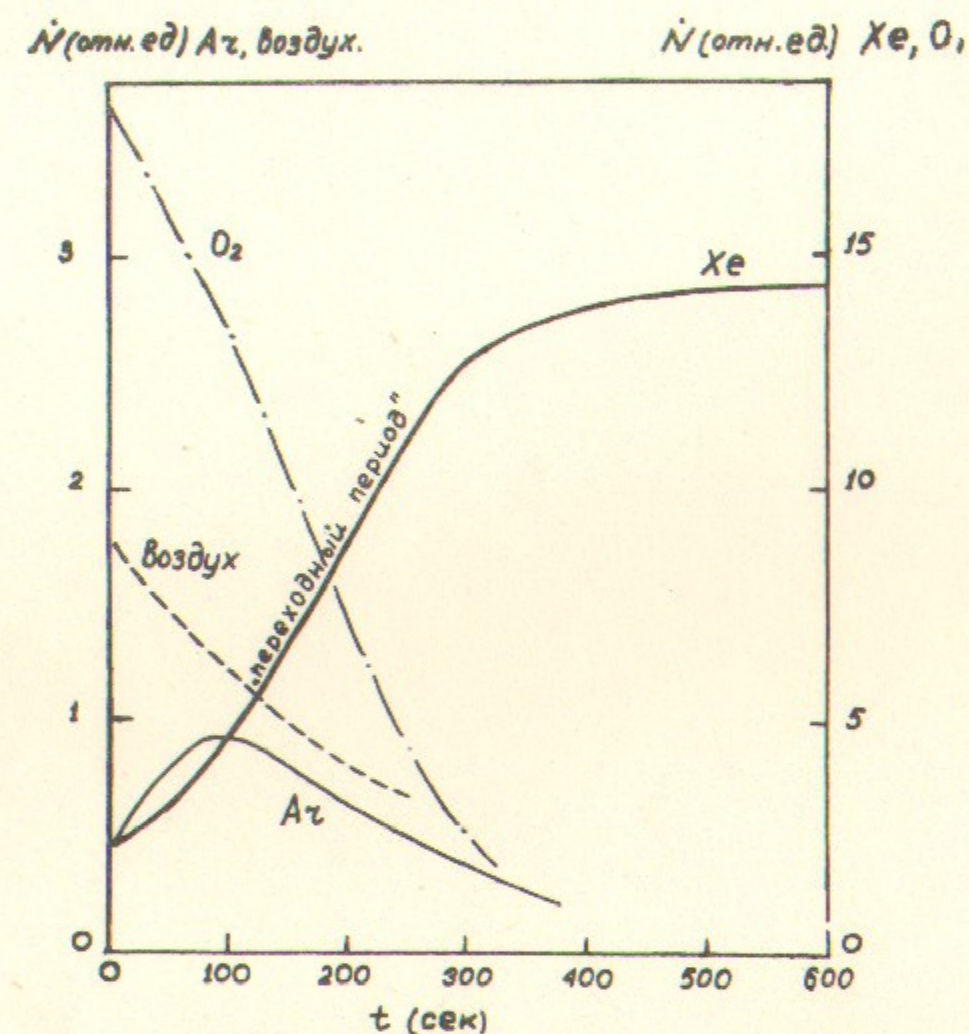
В заключение авторы выражают признательность А.Н.Лукину и В.А.Филимоненко за ценные обсуждения и практические советы, а также благодарят Г.Т.Шепель и Г.А.Савинова за помощь в проведении опытов.

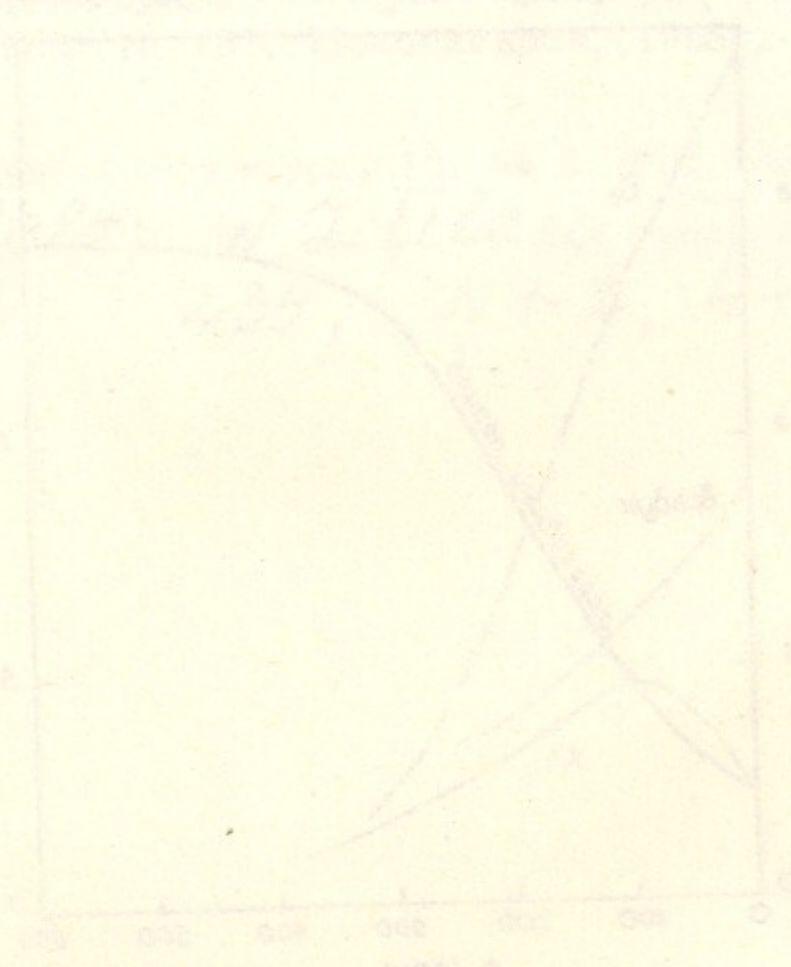
Л и т е р а т у р а

1. E.A. Neppigas, B. E. Noltingk
Proc. Phys. Soc. B63, 674 (1950)
2. Г.Флинн в сб. "Физическая акустика", т.1, часть Б "Мир", 1967).
3. Я.И.Френкель, Журн. физ. хим., 14, 3 (1940).
4. V. Griffing, D. Sette J. Chem. Phys. 23, 503 (1955)
5. P. Hickling J. Acoust. Soc. Amer. 35, 967 (1963)
6. E. Meyer, H. Kuttzuff Zs. Angew. Phys. 11, 325 (1959)
7. K. Negishi J. Phys. Soc. (Japan) 16, 1450 (1961)
8. P. Gunther et al. Zs. Angew. Phys. 11, 274 (1959)
9. P. Macleay, L. Holroyd J. Appl. Phys. 32, 3 (1964)
10. М.Г.Сиротяк, Акуст. ж., 13, 265 (1967).
11. W. Wagner Zs. Angew. Phys. 10, 445 (1958)
12. P.D. Jarman. Proc. Phys. Soc. 73, 428 (1959)
13. В.Ф.Казанцев. Докл. АН СССР 129, 64 (1959).
14. В.И.Скоробогатов, "Примен. ультраак. в иссл.вещ.", вып.10, 85 (1960).

15. В.Г.Бобыль, Р.Г.Романец, В.А.Алябьев. Изв.высш.учебн. завед.физика 6, 48 (1965).
16. В.Л.Левшин, С.Н.Ржевкин, Докл. АН СССР, 16, 407,(1937).
17. П.И.Голубничий, В.Д.Гончаров, Х.В.Протопопов. Препринт ИЯФ № 186, Новосибирск, 1968г. (направлено в "Химию высоких энергий").
18. С.И.Вавилов. Собр.соч., т.П, стр. 293-333, изд.АН- СССР, (1952).
19. П.И.Голубничий, В.Д.Гончаров, А.Н.Лукин, Х.В.Протопопов. Препринт ИЯФ № 187, Новосибирск, 1968г. (направлено в ПТЭ).
20. В.А.Акуличев. Акуст.журн. 13, № 2, 170 (1967).
21. *K. Meyer, W. Littlau Z. Phys. Chem. (PDR) 234, N1-2, 44-8 (1967)*

Рис.1. Временная зависимость скорости генерации соновспышек при насыщении *n*-октана различными газами.





Ответственный за выпуск ГОЛУБНИЧИЙ П.И.
Подписано к печати 20.У-1968 г.
Усл. 0,8 печ.л., тираж 150 экз.
Заказ № 209, бесплатно.

Отпечатано на ротаприфте в ИЯФ СО АН СССР