

Г.62

7

АКАДЕМИЯ НАУК СССР СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
**ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ**

препринт 188

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

## **Сонолюминесценция в жидкостях**

Влияние физических свойств чистых  
жидкостей

Новосибирск  
1968



П.И.Голубничий, В.Д.Гончаров,

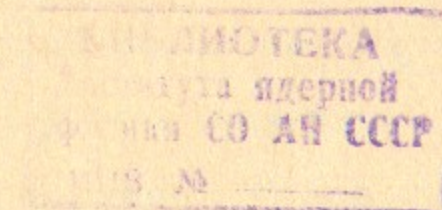
Х.В.Протопопов

## СОНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ЖИДКОСТЯХ

### 1. Влияние физических свойств чистых жидкостей

#### А Н Н О Т А Ц И Я

Исследована связь амплитуды  $A$  вспышек сонолюминесценции (соновспышек) с физическими свойствами 17-ти чистых жидкостей. Показано существование отчетливых корреляций величины  $A$  с параметром  $d^2/\rho$  ( $d$  - поверхностное натяжение,  $\rho$  - давление насыщенных паров), а также с величинами адиабатической сжимаемости и свободной энергии межмолекулярного взаимодействия. Обсуждаются причины влияния этих свойств жидкостей на динамику кавитации и на механизм возбуждения соновспышек.





## 1. В в е д е н и е

Ультразвуковая кавитация жидкостей обычно сопровождается слабым свечением, называемым сонолюминесценцией (СЛ). Исследования, выполненные за последние несколько лет, привели к достаточно обоснованному предположению о том, что СЛ возникает путем теплового возбуждения газа, заполняющего кавитационные полости и весьма сильно нагревающегося в результате адиабатического сжатия [1-7]. Естественно, что состав газов, растворенных в жидкости, сильно влияет на интенсивность СЛ [1,7]. Величина этой интенсивности в значительной степени зависит и от физических свойств самой жидкости, связанных с динамикой кавитации, таких как давление насыщенных паров  $p$ , поверхностное натяжение  $\alpha$  и вязкость  $\eta$ . Обнаружены более или менее отчетливые корреляции интенсивности СЛ с этими величинами или с их комбинациями. При этом, наилучшей оказалась найденная Джерменом [8] корреляция интенсивности СЛ с параметром  $\alpha^2/p$ .

В настоящей работе также исследуется влияние различных свойств жидкостей на СЛ, но, в отличие от других авторов, устанавливается корреляция этих свойств не с полной интенсивностью свечения, а с амплитудой вспышек СЛ (соновспышек). Преимущества изучения именно таких корреляций требуют некоторого пояснения. Очевидно, интенсивность ультразвукового свечения  $J$  определяется не только амплитудой соновспышек  $A$ , но и скоростью их генерации  $\dot{N}$ . Между тем, величины  $A$  и  $\dot{N}$  связаны со свойствами жидкостей и растворенных газов не одинаковым образом. Амплитуда соновспышки  $A$  представляет меру интенсив-



ности свечения, возникающего при схлопывании отдельной кавитационной полости. Поэтому на величину  $A$  непосредственно влияют свойства жидкостей, связанные с динамикой кавитации. В отличие от  $A$ , скорость генерации соновспышек  $\dot{N}$  зависит не только от этих свойств, сколько от ряда трудно учитываемых факторов, связанных с предыдущей обработкой жидкости (взбалтывание, фильтрование, предыдущее "озвучивание"), которые влияют на исходную концентрацию газовых зародышей кавитационных полостей. Кроме того, величина  $\dot{N}$  заметно изменяется со временем из-за процессов разложения газовых зародышей [9] и коагуляции кавитационных полостей [10]. Указанные изменения  $\dot{N}$  могут приводить к значительной неточности в оценке величины  $\int$ . Для уменьшения этой неточности приходится измерять  $\int$  лишь через определенные промежутки времени вскоре после начала озвучивания [11] и принимать другие меры предосторожности, весьма затрудняющие измерения.

## 2. Методика эксперимента и результаты измерений

Исследование сонолюминесценции жидкостей производилось на установке, которая уже была описана в работах [12,13]. Ультразвуковые колебания частотой 20 кгц подавались в исследуемую жидкость с помощью акустического трансформатора из нержавеющей стали. Мощность ультразвуковых колебаний, передаваемых жидкости с конца трансформатора площадью  $5 \text{ см}^2$  составляла  $\sim 200$  вт. Для достижения постоянства интенсивности акустических колебаний во время всех опытов поддерживался одинаковый режим работы ультразвукового генератора и магнито -

стрикционного преобразователя. Измеряемой величиной была максимальная амплитуда соновспышек  $A$ , которая определялась из амплитудного спектра, полученного с помощью многоканального анализатора АИ-100 для каждой исследуемой жидкости. Типичный амплитудный спектр соновспышек показан на рис.1.

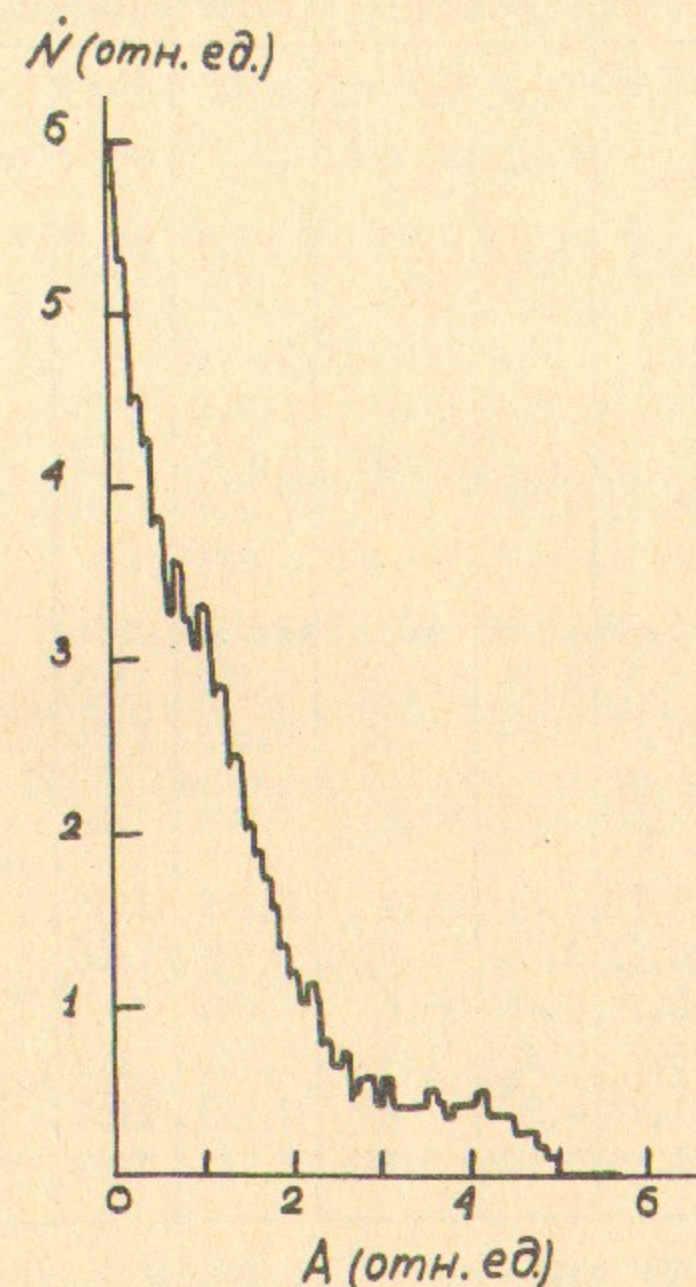


Рис.1. Амплитудный спектр соновспышек в этиленгликоле.



ТАБЛИЦА

Физические свойства и амплитуда соновспышек для 17-ти чистых жидкостей

№	Жидкость	$\alpha$ дн/см	$\eta$ спз	$\rho$ мм Hg	$\rho$ г/см <sup>3</sup>	$c$ м/сек	$\Delta \mathcal{E}$ ккал/моль	$A$ отн.ед.
1	Глицерин	62,4	1393	0,0002	1,261	1923	11,52	28
2	Диметилфталат	60	18	0,02	-	-	8,30	12
3	Этиленгликоль	46,1	19,9	0,02	1,115	1616	9,07	22
4	Дибутилфталат	60	20,7	0,00002	1,046	-	12,1	32
5	Вода	72,75	1,00	17,8	0,998	1485	5,75	6
6	Бромбензол	36	1,13	2,84	1,497	1162	7,12	7
7	Хромбензол	33,19	0,802	8,5	1,107	1291	5,20	6
8	Четыреххлористый углерод	25,68	0,969	90	1,595	938	3,85	8
9	Толуол	28,5	0,59	22,5	0,866	1328	4,57	3
10	Бензол	28,87	0,652	77,5	0,878	1326	4,0	2
11	Этиловый спирт	22,03	1,20	43,63	0,789	1180	4,55	2
12	Уксусная кислота	27,79	1,21	11,4	1,049	1150	5,32	2
13	o-ксилол	30,03	0,804	5,03	0,871	1360	5,37	4
14	n-гептан	20,14	0,418	35,4	0,684	1162	4,15	1
15	Ацетон	23,7	0,325	182	0,792	1192	3,60	1
16	n-октан	21,78	0,546	11	0,703	1197	4,77	2
17	n-декан	23,89	0,907	0,97	0,731	1253	6,05	6

$\alpha$  - поверхностное натяжение;  $\eta$  - вязкость;  $\rho$  - давление насыщенных паров;  $\rho$  - плотность;  $c$  - скорость звука;  $\Delta \mathcal{E}$  - энергия отключения межмолекулярного взаимодействия;  $A$  - амплитуда соновспышек.

Для установления связи физических свойств жидкостей с их способностью к ультразвуковому свечению было выбрано 17 жидких веществ, значительно различающихся по свойствам (табл.1). Почти все эти вещества имели марки ХЧ или ЧДА, за исключением глицерина и диметилфталата, которые были техническими. Содержащиеся в техническом (динамитном) глицерине следы воды удалялись отгонкой при 150°C. Во время амплитудных измерений исследуемые жидкости термостатировались при 20°C. Результаты измерений величины  $A$  вместе с данными о физических свойствах исследуемых жидкостей представлены в табл.1.

Величины поверхностного натяжения  $\alpha$ , вязкости  $\eta$ , плотности  $\rho$ , скорости звука в жидкости  $c$ , давления насыщенных паров  $\rho$  были взяты, в основном, из справочников /14, 15, 16/. Свободная энергия межмолекулярного взаимодействия  $\Delta \mathcal{E}$  при 20°C рассчитывалась по приведенному в работе /17/ уравнению

$$\Delta \mathcal{E} = RT \ln \frac{RT}{\rho V_M} - RT$$

где  $V_M$  - мольный объем жидкости,  $\rho$  - давление насыщенных паров,  $T$  - абсолютная температура жидкости.

### 3. Корреляция амплитуд соновспышек с физическими свойствами жидкостей

Данные табл.1 были использованы для установления различных корреляций амплитуд соновспышек с физическими свойствами



ми исследованных жидкостей. Наиболее интересными из них оказались корреляции величины  $A$  с параметром  $d^2/\rho$  (рис.2), с адиабатической сжимаемостью жидкостей  $\beta$  (рис.3) и со свободной энергией межмолекулярного взаимодействия  $\Delta E$  (рис.4).

Было найдено, что амплитуда соновспышек гораздо лучше коррелирует с параметром  $d^2/\rho$ , чем с величинами  $1/P$  или  $d$ . Как уже отмечалось, хорошая корреляция интенсивности с тем же параметром была найдена Джерменом /8/. Однако, при сравнении

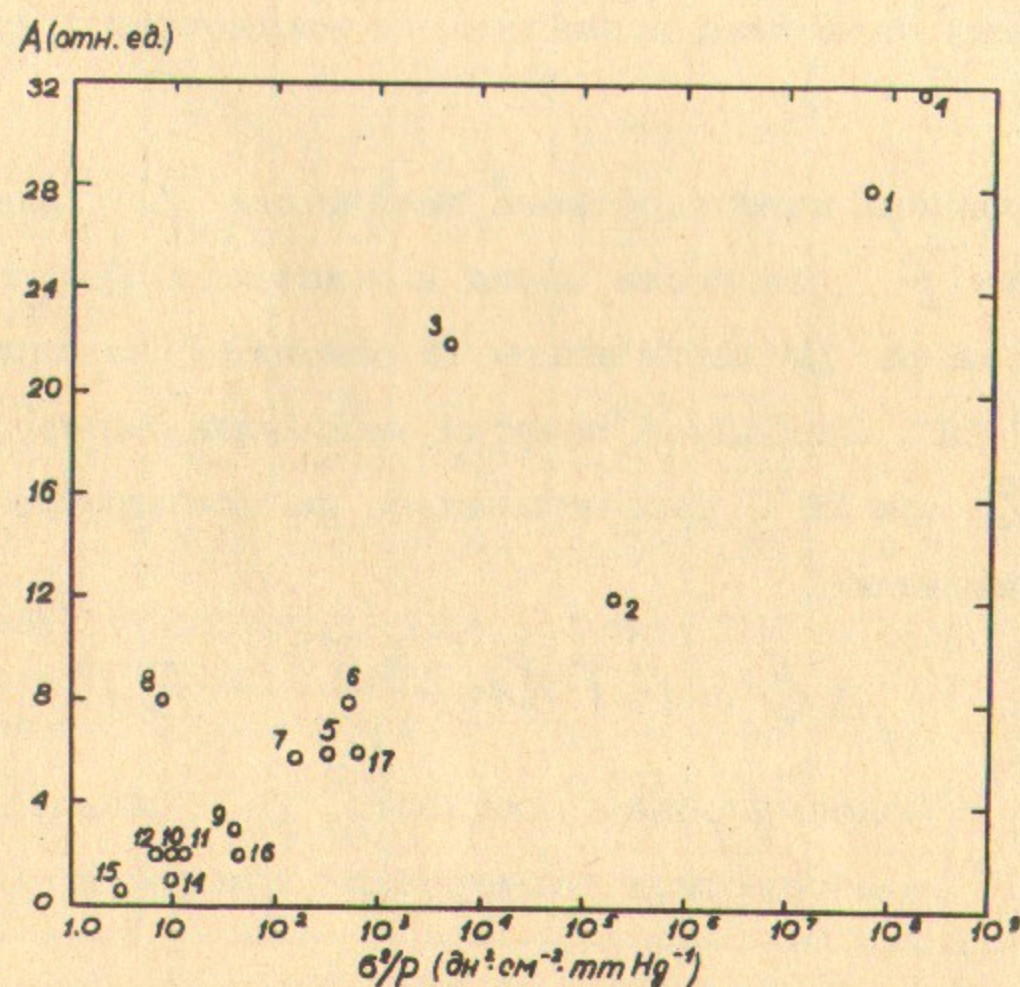


Рис.2. Корреляция амплитуды соновспышек  $A$  с параметром  $d^2/\rho$  для чистых жидкостей (цифры соответствуют порядковым номерам жидкостей в табл.1).

данных /8/ с нашими результатами была обнаружена ошибка на порядок величины, допущенная Джерменом в определении значения  $d^2/\rho$  для диметилфталата. После исправления указанной ошибки корреляция, приведенная в работе /8/, становится несколько хуже указанной на рис.2. Как следует из данных табл.1, величина  $A$  сильнее зависит от давления насыщенных паров, чем от поверхностного натяжения. Последнее существенно влияет на динамику кавитации лишь в заключительный момент схлопывания, когда размеры кавитационного пузырька уже достаточно малы.

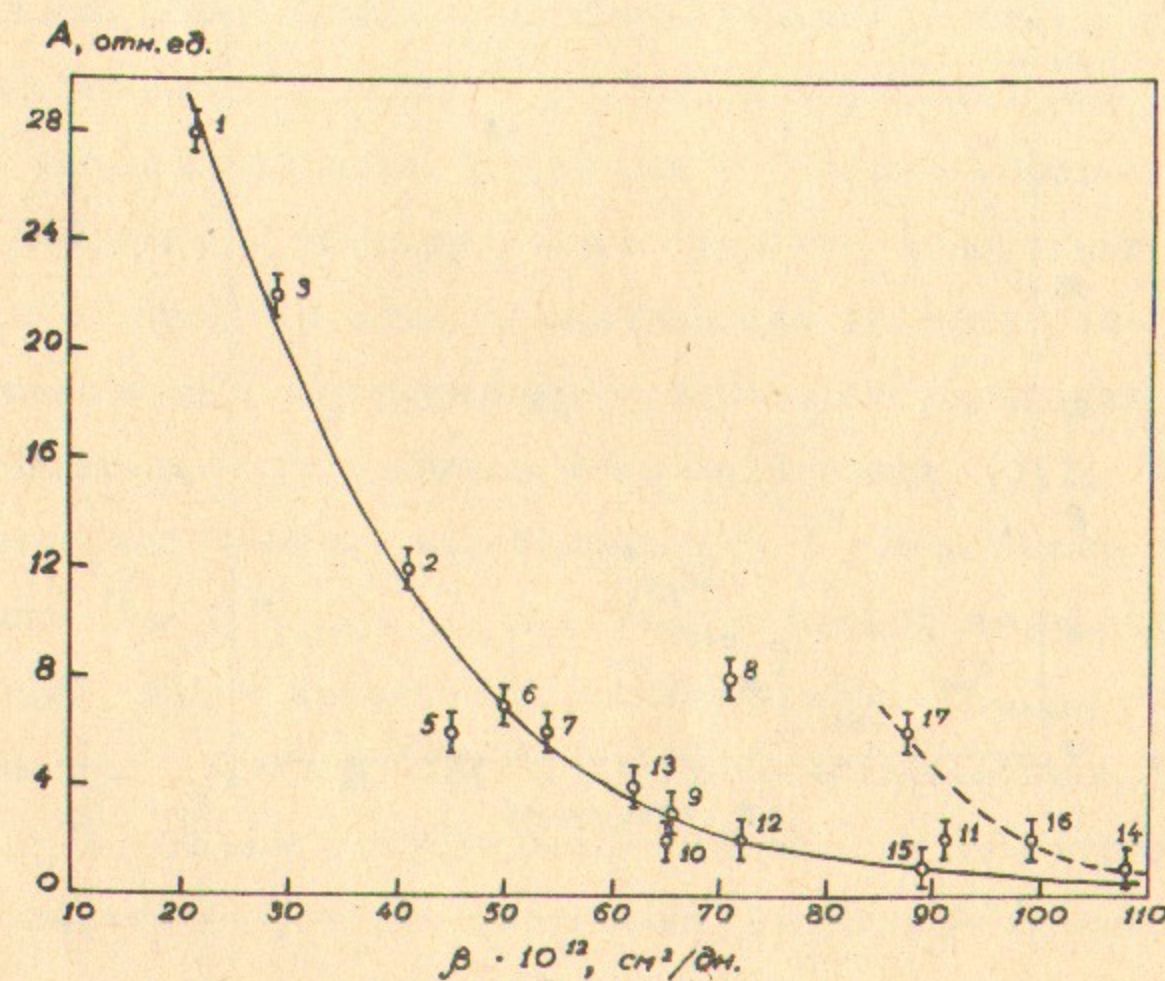


Рис.3. Корреляция амплитуды соновспышек  $A$  с адиабатической сжимаемостью жидкостей  $\beta$  (цифры соответствуют порядковым номерам жидкостей в табл.1).



Согласно тепловой теории СЛ, ускорение схлопывания пузырька за счет сил поверхностного натяжения должно приводить к увеличению степени адиабатичности сжатия и, следовательно, - к повышению  $A$ . Это, по-видимому, и приводит к более отчетливой корреляции  $A$  с параметром  $d^2/\rho$ , чем с величиной  $1/P$ . Довольно слабой оказывается корреляция величины  $A$  с вязкостью  $\eta$ .

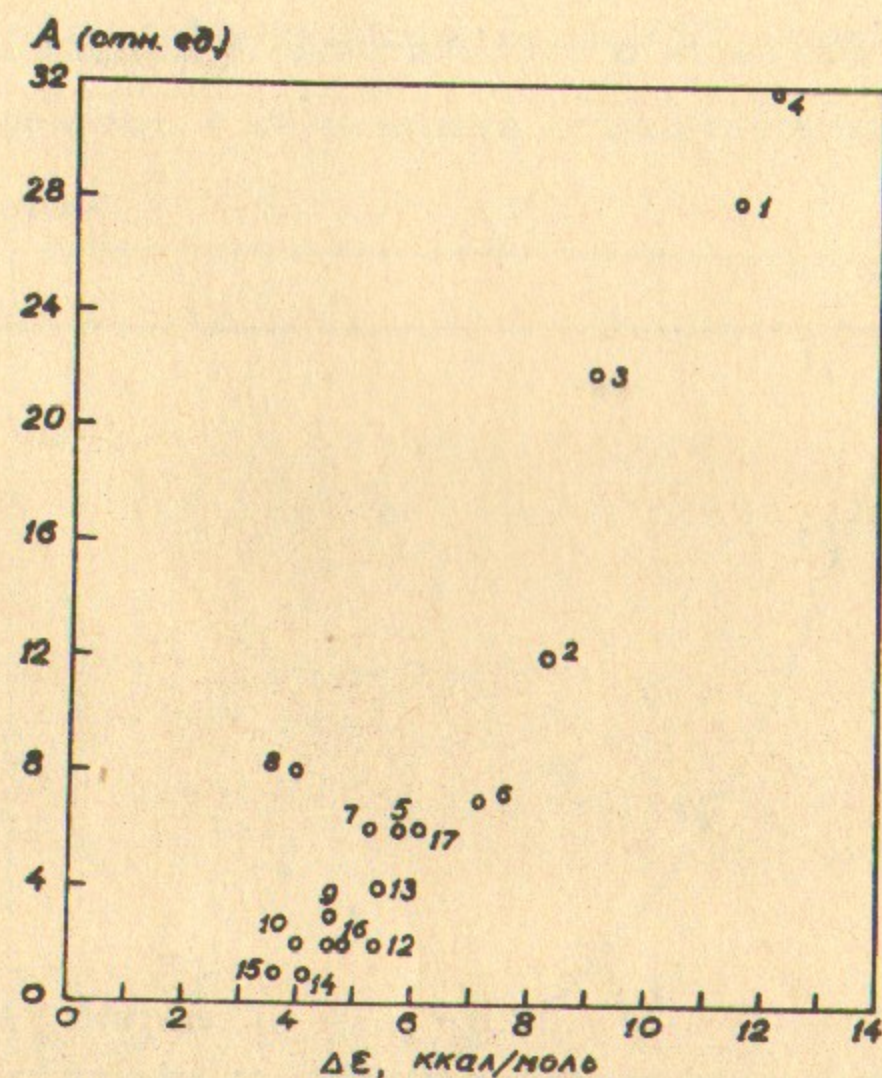


Рис.4. Корреляция амплитуды соновспышек  $A$  со свободной энергией межмолекулярного взаимодействия  $\Delta E$  (цифры соответствуют порядковым номерам жидкостей в табл.1).

Вообще отчетливость корреляции с  $A$  убывает в последовательности  $1/P, d, \eta$ .

Сильное тушащее влияние паров жидкости на соновспышки обусловлено, по меньшей мере, тремя эффектами. (I). При увеличении  $\rho$  концентрация паров в полости будет возрастать и все большая доля энергии схлопывания будет уходить на возбуждение паровой компоненты. Между тем, при температурах порядка нескольких тысяч градусов, развиваемых при схлопывании кавитационных полостей, пары органических жидкостей и воды свертываются значительно слабее воздуха, азота или тяжелых благородных газов. Это связано с практическим отсутствием излучательных электронных переходов в молекулах (предельные углеводороды, уксусная кислота, вода) или с большими величинами концентрационного и температурного тушения, если такие переходы все же имеются (ацетон, ароматические углеводороды). (II) Пары органических растворителей и воды действуют как эффективные тушители возбужденных состояний газов. (III) Повышение давления насыщенных паров приводит к уменьшению степени сжатия  $R_n/R_{min}$ , где  $R_n$  - радиус пузырька, соответствующий началу интенсивного схлопывания,  $R_{min}$  - наименьший радиус пузырька, достигаемый при схлопывании. Но от величины  $R_n/R_{min}$  существенно зависит температура содержимого полости //, а, следовательно, амплитуда соновспышек.

Весьма отчетливой оказалась связь амплитуды соновспышек с адиабатической сжимаемостью жидкости  $\beta = 1/\rho c^2$  (рис.3), где  $\rho$  - плотность жидкости,  $c$  - скорость звука в ней (табл.1). За счет изменения этого параметра скорость сжатия полости мо-



жет меняться в широких пределах /18/. что, с точки зрения тепловой теории, также будет сказываться на величине амплитуды соновспышек. Как можно видеть на рис.3, члены гомологического ряда предельных углеводородов:  $n$  - гептан (14),  $n$  - октан (16) и  $n$  - декан (17), образуют отдельную ветвь зависимости  $A$  от  $\beta$ .

Обнаруживается сильная корреляция величины  $A$  со свободной энергией межмолекулярного взаимодействия  $\Delta E$  (рис.4). Эта корреляция несколько лучше, чем с параметром  $d^2/\rho$  и существенно лучше, чем с величинами  $1/P$ ,  $d$  и  $h$ . Основываясь на молекулярной теории жидкостей /19, 20/ можно ожидать, что величины  $1/P$ ,  $d$ ,  $h$  и  $1/\beta = \rho c^2$  будут возрастать с увеличением  $\Delta E$ . Уже непосредственно из определения величины  $\Delta E$ , как разности между свободными энергиями жидкости и идеального газа, сжатого до объема жидкости /17/, следует, что при заданной температуре эта величина линейно зависит от логарифма обратного давления насыщенных паров.

Как легко убедиться, используя данные табл.1, для исследуемых жидкостей действительно обнаруживается тенденция к возрастанию величин  $h$  и  $1/\beta$  с увеличением  $\Delta E$ . Наилучшую корреляцию с  $\Delta E$  показывает поверхностное натяжение (рис.5), а корреляции величин  $h$  и  $1/\beta$  с  $\Delta E$  оказываются менее отчетливыми (рис.6, 7). Каждая из рассматриваемых величин, связанных с  $\Delta E$ , специфическим образом благоприятствует увеличению  $A$ . В результате, возрастание  $\Delta E$

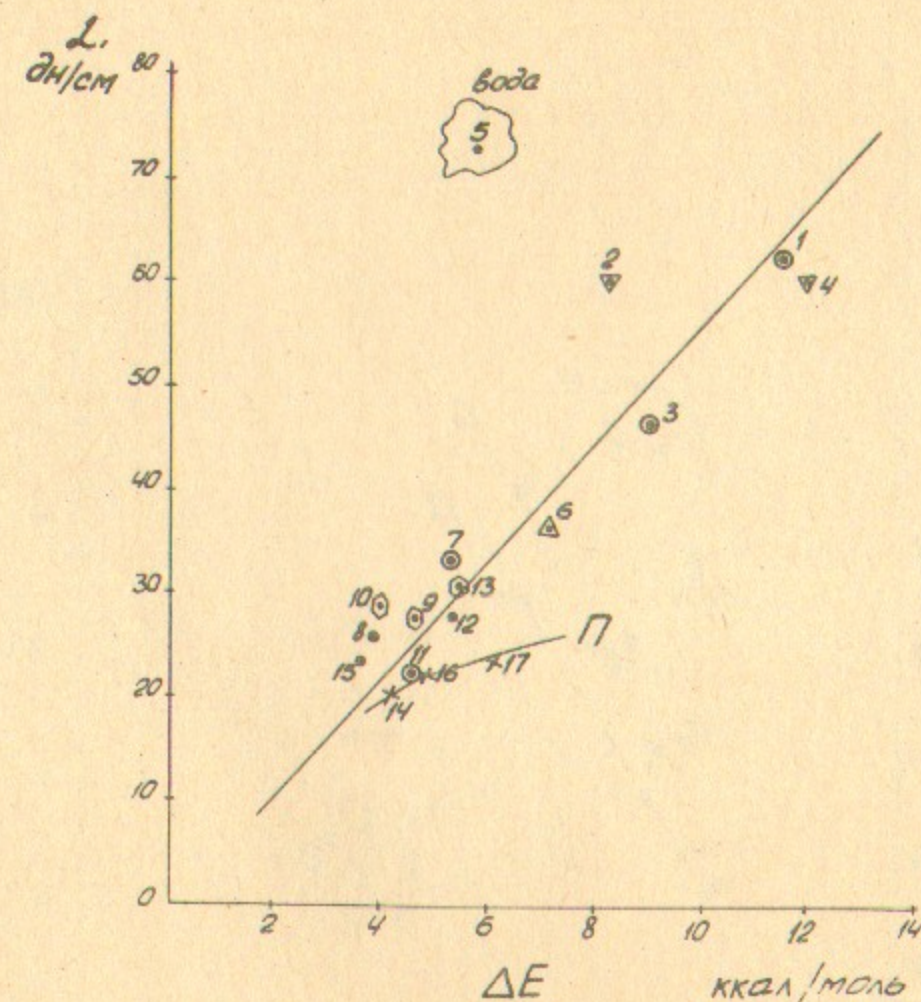


Рис.5. Корреляция поверхностного натяжения  $\sigma$  со свободной энергией межмолекулярного взаимодействия  $\Delta E$  (цифры соответствуют порядковым номерам жидкостей в табл. 1).

П - линия предельных углеводородов.



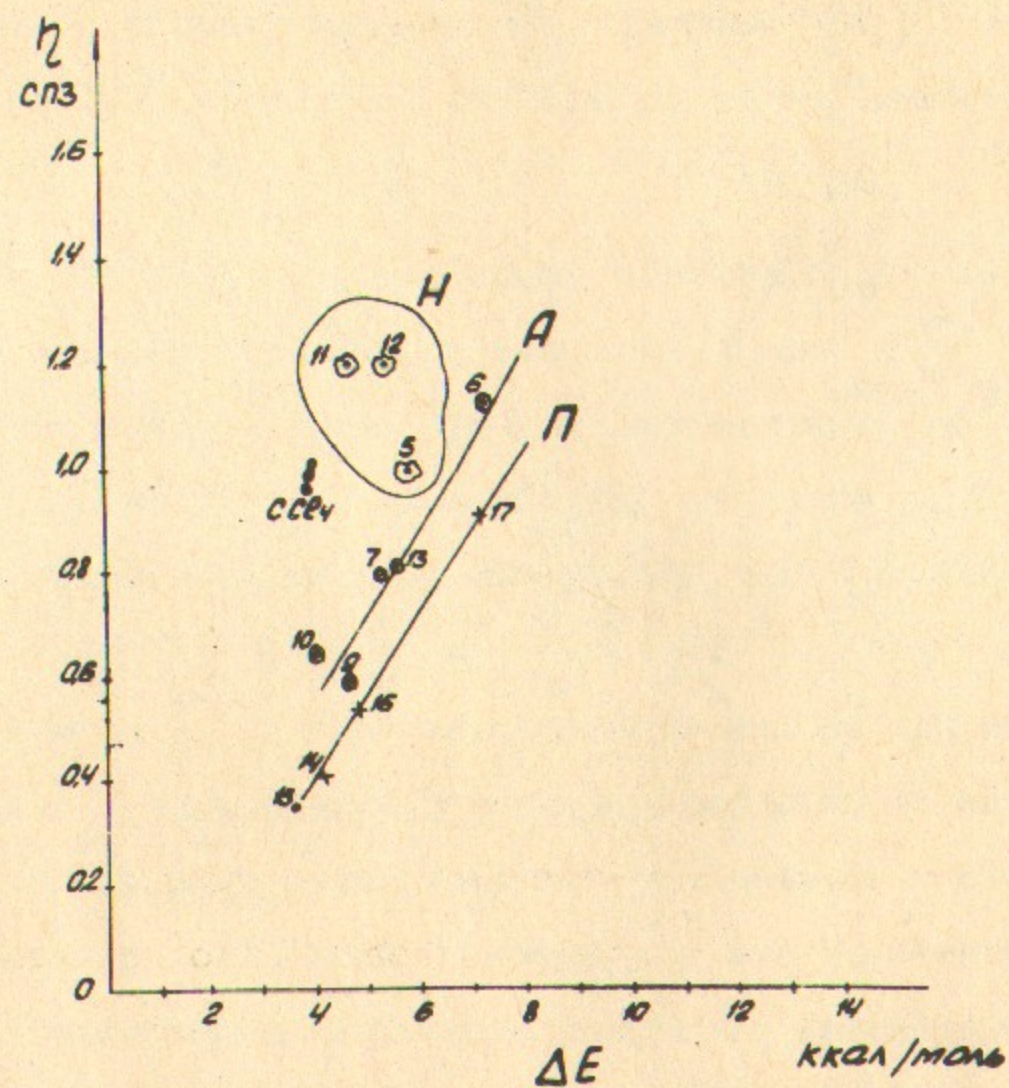


Рис.6. Корреляция динамической вязкости  $\eta$  со свободной энергией межмолекулярного взаимодействия  $\Delta E$ . Н-область ассоциированных жидкостей, А - линия ароматических углеводородов, П - линия предельных углеводородов. Цифры соответствуют порядковым номерам жидкостей в табл.1.

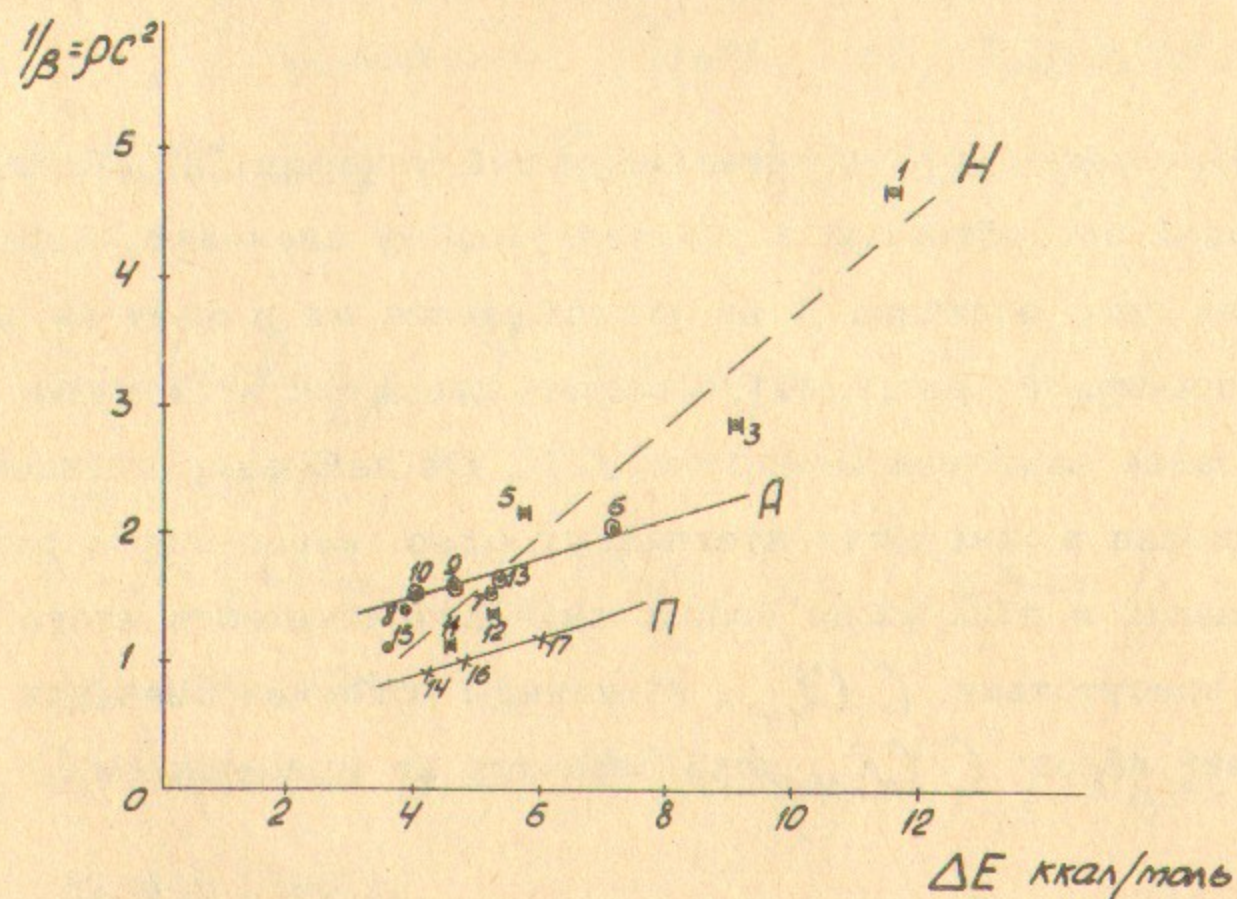


Рис.7. Корреляция обратной адиабатической сжимаемости  $1/\beta$  со свободной энергией межмолекулярного взаимодействия  $\Delta E$ . Н - линия ассоциированных жидкостей, А - линия ароматических углеводородов, П - линия предельных углеводородов. Цифры соответствуют порядковым номерам жидкостей в табл.1.



должно приводить к общему улучшению условий возбуждения соновспышек и к повышению  $A$  в связи с увеличением всех этих величин. Итак, хорошую корреляцию амплитуды соновспышек  $A$  со свободной энергией межмолекулярного взаимодействия  $\Delta E$  можно объяснить разносторонним улучшением условий возбуждения соновспышек при увеличении величин  $\alpha$ ,  $h$ ,  $1/P$  и  $1/B$  вместе с  $\Delta E$ .

Интересно, что четыреххлористый углерод (8) обладает повышенной способностью к ультразвуковому свечению. Характерная для него величина  $A$  не укладывается ни в одну из полученных корреляций (рис. 2, 3, 4). Сходная аномалия в свечении паров была ранее замечена Шмидтом [21]. Он наблюдал свечение при разрушении в жидкости стеклянных сфер, наполненных различными газами, и обнаружил возрастание интенсивности этого свечения в присутствии  $CCl_4$ . Механизм усиления свечения в присутствии паров  $CCl_4$  пока остается не выясненным.

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.Савинова за помощь в проведении опытов.

### Л и т е р а т у р а

1. E. A. Neppiras, B. E. Noltingk  
Proc. Phys. Soc. B 63, 674 (1950)
2. E. Meyer, H. Kutttruff  
Zs. Angew. Phys. 11, 325 (1959)
3. H. Kutttruff, K. Plass *Acustica* 11, 224 (1961)
4. R. Macleay, L. Holroyd *J. Appl. Phys.*  
32, 3 (1961).
5. K. Negishi *J. Phys. Soc. (Japan)*  
16, 1450 (1961).
6. D. Srinivasan, L. Holroyd *J. Appl. Phys.*  
32, 446 (1961).
7. R. O. Pridhomme, Th. Guilmar  
*J. Chim. Phys.* 54, 336 (1957)
8. P. D. Jarman *Proc. Phys. Soc.*  
73, 428 (1959).
9. М.Г.Сиротюк. *Акустический журнал* 13, 265 (1967).
10. В.И.Ильичев. *Акустический журнал* 13, 300 (1967).
11. F. R. Young *Nature* 206, 706 (1965).



12. П.И.Голубничий, В.Д.Гончаров, А.Н.Лукин, Х.В.Протопопов.  
Приб. и техн. эксперим. (1967 в печати). Препринт ИЯФ СО  
АН СССР № 187, Новосибирск.
13. П.И.Голубничий, В.Д.Гончаров, Х.В.Протопопов. Химия выс.  
энергий (1967 в печати). Препринт ИЯФ СО АН СССР №186.  
Новосибирск.
14. "Handbook of chemistry and physics"  
44 ed N. 4. (1962-1963)
15. J. Timmermann "Physico-chemical  
constant of pure organic liquids"  
Elsevier (1960)
16. "Справочник химика", т.1 и П, М.-Л., изд. "Химия" (1963).
17. В.П.Третьяков, Е.С.Рудаков. Изв. СО АН СССР, сер.хим.  
наук 7, 67 (1963).
18. Г.Флинн, в сб. "Физическая акустика", т.1, часть Б, стр.  
М., "Мир" (1967).
19. Я.И.Френкель. "Кинетическая теория жидкостей", изд. АН  
СССР (1945).
20. И.З.Фишер. "Статистическая теория жидкостей", М., Физ-  
матгиз (1961).
21. J. Schmidt *Acustica* 12, 70 (1962)



---

Ответственный за выпуск П.И.Голубничий

Подписано к печати 20.02.1968 г.

Усл. 0,8 печ.л., тираж 200 экз. Бесплатно.

Заказ № 188.

---

Отпечатано на ротапринте в ИЯФ СО АН СССР