02

Спектроскопия кавитирующей жидкости в оптическом и рентгеновском диапазоне

© И.А. Беляев¹, Д.А. Бирюков¹, Д.Н. Герасимов²

¹ Объединенный институт высоких температур РАН,

125412 Москва, Россия

² Национальный исследовательский университет "МЭИ",

111250 Москва, Россия

e-mail: deniger@mail.ru

Поступила в редакцию 25.12.2017 г. В окончательной редакции 25.02.2018 г.

> Представлены результаты спектроскопических исследований многопузырьковой сонолюминесценции и гидродинамической люминесценции глицерина в оптическом диапазоне 400–700 nm и рентгеновском диапазоне 1–70 keV. В оптическом диапазоне как для соно-, так и для гидролюминесценции получен сплошной спектр, форма которого достаточно хорошо описывается кривой нормального распределения по энергии фотонов. Основываясь на идентичности спектров, можно сделать вывод, что физическая природа сонолюминесценции и гидролюминесценции одинакова. Форма полученных спектров позволяет предположить, что наблюдаемое свечение жидкости при механическом воздействии представляет собой флуоресценцию конденсированной среды с единственным типом люминесцентных центров. Рентгеновское излучение в указанном диапазоне энергий отсутствует. Хотя рентгеновский спектрометр регистрирует некий сигнал, в действительности он оказывается помехой, создаваемой магнитострикционным преобразователем генератора ультразвуковых колебаний.

DOI: 10.21883/OS.2018.07.46264.304-17

Введение

Явление многопузырьковой сонолюминесценции (МПСЛ) — свечения жидкостей при ультразвуковом (УЗ) воздействии — известно с 1934 г. [1], однако природа его остается невыясненной до сих пор. Доминирующим объяснением на сегодняшний день остается так называемая "тепловая теория", согласно которой в схлопывающихся в ультразвуковом поле пузырьках достигаются значительные температуры, что и вызывает свечение [2]. Данная теория, однако, подвергается критике с самых разнообразных позиций [3], и можно сказать, что окончательное заключение о физическом механизме свечения еще не сделано. Основным конкурентом "тепловой теории" является теория "электрическая", согласно которой свечение рождается в электрических разрядах, возникающих за счет электризации жидкости в УЗ поле. Действительно, некие электрические эффекты сопровождают явление МПСЛ [4], однако одними лишь электрическими разрядами объяснить МПСЛ затруднительно [5].

К сонолюминесценции тесно примыкает явление так называемой гидродинамической люминесценции (гидролюминесценции, ГЛ) — свечения жидкости при протекании ее сквозь узкий диэлектрический канал. Судя по имеющимся на сегодняшний день экспериментальным данным, ГЛ возникает вследствие электрокинетического эффекта — электризации жидкости путем разделения зарядов на стенке канала из-за трения [6]. Данный механизм объясняет все особенности сложного спектра ГЛ, однако остается вопрос о том, насколько близки друг другу явления СЛ и ГЛ. Решающую роль в ответе на этот вопрос может сыграть спектроскопия: в том случае, если оптические спектры СЛ и ГЛ одного и того же вещества окажутся подобными, можно сделать вывод о качественном сходстве данных явлений.

Иной, более интригующий аспект в исследованиях как соно-, так и гидролюминесценции заключается в периодически появляющихся в научной печати сообщениях о регистрации излучения высоких энергий при исследованиях СЛ либо ГЛ. Так, в [7] сообщалось о сопровождающем ГЛ гамма-излучении с характерной энергией 0.3 MeV; в работе [8], однако, никаких следов гамма-излучения в диапазоне 0.1-3 MeV обнаружено не было. Следует подчеркнуть, и это было указано в [8], что принципиальных препятствий к возникновению мягкого рентгеновского излучения при ГЛ нет — подобное излучение вполне может возникать в сильных электрических разрядах; например, в недавней работе [9] обсуждается гамма-излучение, инициированное в разряде молнии. С учетом очевидной "электрической" природы ГЛ рентгеновское излучение вполне могло бы наблюдаться и в экспериментах по исследованию ГЛ.

В работе [10] сообщается о регистрации интенсивного излучения, сопровождающего гидролюминесценцию. В последующих работах этой научной группы [11,12] данное излучение идентифицируется как рентгеновское: приводятся рентгеновские спектры шириной ~ 1 keV с максимумом на энергии 1.3 keV. Анализируя эти результаты, можно прежде всего отметить, что линейный коэффициент ослабления, например, воды при энергии 3 keV равен примерно 200 cm⁻¹ [13], т.е. после выхода из среды толщиной 1 cm излучение ослабеет в $\sim 10^{87}$ раз. Таким образом, если бы рентгеновское излучение подобной энергии рождалось внутри канала и регистрировалось после прохождения слоя жидкости и стеклянной трубки с толщиной стенок 3 cm, то в самом канале его интенсивность должна была бы иметь колоссальное значение.

Из-за малой вероятности подобного процесса в [11,12] предлагается иной механизм образования рентгеновского излучения: по предположению авторов, оно рождается на внешней поверхности трубки (канала, в котором течет жидкость) вследствие распространения по ней ударной волны, рождающейся в кавитирующей жидкости. В работе [14] предлагается механизм генерации рентгеновского излучения жидкости в электрических разрядах, происходящих в особых "кавитационных нитях", однако упоминавшаяся выше проблема возможности выхода такого излучения за пределы рабочего участка в [14] не обсуждается.

Таким образом, исследование излучения кавитирующей жидкости в различных спектральных диапазонах представляет собой значительный интерес и может пролить свет на физическую природу этого свечения. Данному вопросу и посвящена настоящая работа.

Экспериментальная установка для исследования многопузырьковой сонолюминесценции

МПСЛ представляет собой весьма слабое свечение, не воспринимаемое стандартными спектрометрами, поэтому для регистрации спектров МПСЛ использовался специальный спектрометр, изготовленный нами на базе монохроматора УМ-2, на выходе которого устанавливался фотодатчик Hamamatsu H8711-300. Смещение призмы монохроматора регулировалось шаговым двигателем NEMA 23, координата поворота призмы контролировалась цифровой измерительной головкой ИЦ 0-12.5 0.001 ЧИЗ.

В течение эксперимента интенсивность МПСЛ изменяется нерегулярным образом [5], что может привести к искажениям формы регистрируемого спектра: съемка спектра производится несколько минут, и измеренная интенсивность в данном спектральном диапазоне может отличаться от действительной из-за изменения общей интенсивности свечения МПСЛ. Для учета этого фактора регистрировалась интегральная интенсивность излучения при помощи фотодатчика Hamamatsu S2281-01 с усилителем С9329; данный фотодатчик восприимчив к излучению в спектральном диапазоне от 300 до 1000 nm. Таким образом, показания спектрометрического датчика H8711-300 в каждый момент времени корректировались показаниями интегрального датчика S2281-01.



Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования спектра многопузырьковой сонолюминесценции: *1* — компьютер, *2* — магнитострикционный преобразователь, *3* — радиатор системы охлаждения, *4* — насос охлаждающей системы, *5* — резервуар с охлаждающей жидкостью, *6* — фотодатчик Нататаtsu H8711-300, *7* — шаговый двигатель с координатным механизмом, *8* — монохроматор УМ-2, *9* — фотодатчик Нататаtsu S2281-01, *10* — резервуар с рабочей жидкостью (глицерином), *11* — генератор ультразвуковых колебаний ИЛ10.2.0, *12* — ультразвуковой волновод.

Общая схема экспериментальной установки изображена на рис. 1. При включении УЗ генератора в объеме жидкости возникает свечение — многопузырьковая сонолюминесценция (рис. 2).

Спектроскопия в оптическом диапазоне

Спектроскопия многопузырьковой сонолюминесценции

Описанный в предыдущем разделе спектрометр калибровался по длинам волн при помощи градуировочных ламп AvaLight-CAL (линии ртути и аргона) и AvaLight-CAL-NEON (линии неона) фирмы Avantes. Максимальная погрешность калибровки по длинам волн оценивается нами как 3 nm.

Калибровка по абсолютной интенсивности не проводилась вследствие отсутствия необходимости подобных измерений, однако следовало учесть спектральную чувствительность спектрометра: как обусловленную чувствительностью собственно фотодатчика, так и вследствие нелинейной дисперсионной характеристики призменного монохроматора УМ-2, из-за которой в выходную щель УМ-2 на разных длинах волн попадает спектральный интервал различной ширины. Для этого были определены спектральные калибровочные коэффициенты: сигнал, выдаваемый спектрометром (т. е. фотодатчиком H8711-300) при измерении спектра эталонной лампы AvaLight–Hal–Cal, сравнивался с действительным значением спектральной плотности потока излучения, известным из паспорта данной лампы. Итоговая характеристика — фактически кривая спектральной чувствительности нашего спектрометра — показана на рис. 3.

Разрешение спектрометра (параметр ПШПВ — полная ширина на половине высоты пика) определялось по линиям ртутно-аргоновой калибровочной лампы. При используемой в работе ширине раскрытия как входной, так и выходной щели монохроматора $30\,\mu\text{m}$ ПШПВ составляла $\sim 1.7\,\text{nm}$ на длине волны 405 nm и $\sim 6.0\,\text{nm}$ на длине волны 546 nm.

Калиброванный спектрометр использовался для измерения спектра МПСЛ глицерина. Спектр, показанный на рис. 4, снимался в несколько проходов по всему спектральному диапазону с различным смещением по координате положения призмы монохроматора.





Рис. 3. Кривая чувствительности используемого в работе спектрометра на базе призменного монохроматора УМ-2.



Рис. 4. Спектр многопузырьковой сонолюминесценции глицерина, измеренный (точки) и вычисленный по формуле (1) (кривая).

Прежде всего обращает на себя внимание отсутствие в спектре каких-либо молекулярных полос или атомарных линий. Полученный спектр является сплошным, что вполне коррелирует с результатами измерения спектров иных жидкостей, представленных в [3], однако на нем нет следов наложения каких-либо молекулярных полос, как, например, в [15], где спектр МПСЛ содержал полосы Свана. При просвечивании сосуда с глицерином (при работе УЗ генератора, т.е. в условиях МПСЛ) внешним источником излучения в спектре, измеренном стандартным спектрометром AvaSpec-2048, также отсутствовали какие-либо заметные полосы поглощения.

Можно предположить, что спектр СЛ является обычным спектром люминесценции конденсированной среды, в которой линия высвечивания единственного люминесцентного центра размывается за счет неопределенности энергетических уровней, т. е. среда, подвергаемая ультразвуковому воздействию, приобретает свойства люминофора. Механизм высвечивания органических [16] и неорганических сцинтилляторов [17,18] различен: в первом случае свечение обусловлено отдельными молекулами, во втором — коллективными эффектами. Так как СЛ наблюдается в различных жидкостях, логичнее предположить именно "неорганический" способ высвечивания, однако делать окончательные выводы пока преждевременно, а сколько-нибудь подробная теоретическая модель выходит за рамки настоящей работы. Простейшая ожидаемая форма спектра при симметричном "размывании" линии перехода есть гауссово распределение по энергиям, т.е. спектр может иметь вид

$$I_{\lambda}d\lambda \sim \exp\left(-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)^2}{\delta^2}\right)d\varepsilon \sim \frac{1}{\lambda^2}\exp\left(-\frac{(\lambda^{-1} - \lambda_0^{-1})^2}{\Delta^2}\right)d\lambda.$$
(1)

Обоснование подобной закономерности, например, в [19] опирается на центральную предельную теорему. Ра-

зумеется, в общем случае спектральная зависимость интенсивности излучения сцинтиллятора может и не оказаться столь простой, однако ее вполне можно попытаться использовать в качестве первого приближения для анализа измеряемого спектра СЛ.

На рис. 4 совместно с измеренным спектром МПСЛ показан расчетный спектр, вычисленный по формуле (1); подобранные параметры распределения $\lambda_0 = 553$ nm, $\Delta = 1/4700$ nm⁻¹. Следовательно, характерная неопределенность энергии, т.е. среднеквадратичное отклонение нормального распределения (1)

$$\Delta \varepsilon = \frac{\delta}{\sqrt{2}} \approx 0.2 \,\mathrm{eV}. \tag{2}$$

Как видно из рис. 4, совпадение является довольно неплохим, что может служить подтверждением гипотезы, высказанной в [5]: вероятно, причиной СЛ является не нагрев схлопывающихся пузырьков до колоссальных температур (тепловая теория СЛ) и не электрические разряды в них (электрическая теория СЛ), а образование люминесцентных центров в кавитирующей жидкости, подвергаемой интенсивному механическому воздействию. В таком случае СЛ является в буквальном смысле этого слова люминесценцией, точнее — флуоресценцией, т.е. моментальным высвечиванием среды, возбуждаемой внешним воздействием.

Спектроскопия гидродинамической люминесценции

Как указывалось во введении, достаточно важным является вопрос о сходстве явлений соно- и гидролюминесценции. Ответ на него может дать только спектроскопия СЛ и ГЛ одного и того же вещества, в данном случае глицерина.

Установка, использованная нами при спектроскопии ГЛ глицерина, является незначительной модификацией установки, подробно описанной в наших предыдущих работах (см. [6,20]), поэтому мы не будем подробно останавливаться на ее конструкции. В отличие от исследованного нами ранее масла И-40А глицерин испускает весьма слабое излучение, недоступное обычному спектрометру AvaSpec-2048, поэтому для спектроскопии применялся описанный выше чувствительный прибор на основе монохроматора УМ-2 с датчиками Hamamatsu.

Фотография ГЛ глицерина показана на рис. 5. Основное отличие свечения глицерина от излучения масла И-40А, исследованного в [20], заключается в том, что в последнем случае излучение в основном испускается непосредственно в узкой части канала, в то время как глицерин излучает только после выхода из наиболее узкой части канала, в диффузоре (рис. 5) — в области интенсивной кавитации, где поток представляет собой по сути двухфазную среду. Полученный спектр показан на рис. 6 вместе с аппроксимирующей кривой вида (1) с параметрами распределения $\lambda_0 = 542 \text{ nm}, \Delta = 1/4400 \text{ nm}^{-1}.$



Рис. 5. Гидродинамическая люминесценция глицерина. Жидкость течет слева направо, проходя через узкое сечение *1*. На выходе, в широкой части канала, возникает свечение *2* кавитирующей струи.



Рис. 6. Спектр гидродинамической люминесценции глицерина, измеренный (точки) и вычисленный по формуле (1) (кривая).

Можно обратить внимание, что ширина спектра ГЛ приближенно соответствует ширине спектра МПСЛ. В случае истинности высказанных выше предположений это совпадение легко объяснимо, так как неопределенность энергии (среднеквадратичное отклонение гауссова распределения) зависит главным образом от физической природы жидкости. Положение максимума спектра ГЛ смещено на несколько нанометров относительно спектра МПСЛ, однако это смещение может быть объяснено значительной погрешностью исходных экспериментальных данных.

Таким образом, при СЛ и ГЛ регистрируются схожие спектры с близкими количественными параметрами — положением центра спектра и его шириной. На осно-

вании подобия спектров можно сделать вывод и об одинаковой физической природе свечения жидкости в условиях ее протекания сквозь узкий диэлектрический канал (ГЛ) и под воздействием ультразвука (СЛ). Учитывая, насколько разными являются условия, в которых регистрировались данные спектры, этот вывод может показаться удивительным. Однако и в том, и в другом случае мы имеем дело с двухфазной средой, содержащей заряженные частицы [4–6]. Если электроны приобретают в кавитационных пузырьках значительную энергию, при их торможении в жидкости возникнет рентгеновское излучение. Исследованию возможности этого явления посвящена следующая часть работы.

Спектроскопия в рентгеновском диапазоне

Для спектроскопии МПСЛ в рентгеновском диапазоне использовался спектрометр СЕР-1КП (блок детектирования рентгеновского излучения БДЕР-КИ-11К с цифровым спектрометрическим устройством ЦСУ-Н-К), имеющий рабочий диапазон от ~1 до ~70 keV. В данном случае использовалась стандартная калибровка прибора, произведенная изготовителем. Детектор помещался на расстоянии менее 1 ст от сосуда с глицерином.

При МПСЛ регистрируется сигнал, который мог бы быть интерпретирован как рентгеновский спектр с максимумом на энергии ~ 1 keV. Спектры, измеренные в разных экспериментах при приблизительно одинаковой частоте работы УЗ генератора (~ 20.5 kHz), показаны на рис. 7. В различных опытах указанная частота варьировалась на величину ~ 10 Hz, однако никакой корреляции измеряемых спектров с этим и другими параметрами (например, температурой жидкости) проследить не удается. Данные спектры появляются только при включенном УЗ генераторе; при выключенной установке сигнал на рентгеновском спектрометре отсутствует.

Обращают на себя внимание два обстоятельства. Вопервых, временная форма сигнала, воспринимаемого детектором при МПСЛ, радикально отличается от таковой при измерении действительного ионизирующего излучения. Регистрируемый сигнал от источника ¹³⁷Сs (на энергии 32 keV) представляет собой последовательность единичных импульсов, форма каждого из которых показана на рис. 8. На том же рис. 8 приведена аналогичная зависимость, снятая при исследовании МПСЛ: как видно, в этом случае детектор принимает непрерывный периодический сигнал. Во-вторых, сомнения в корректности измеренных спектров возникают, если учесть, что интегральное число зарегистрированных импульсов во всем диапазоне, показанном на рис. 7, составляет $\sim 6 \cdot 10^5$ импульсов за 30 s работы генератора, что соответствует $\sim 2 \cdot 10^4$ импульсам в секунду при рабочей частоте УЗ генератора ~ 20 kHz. Иными словами, в



Рис. 7. Спектр, детектируемый рентгеновским спектрометром при многопузырьковой сонолюминесценции, возбуждаемой УЗ генератором на частотах 20528, 20530, 20542, 20558 Hz.



Рис. 8. Форма сигнала, регистрируемого рентгеновским детектором при воздействии излучения 137 Cs (1) и многопузырьковой сонолюминесценции (2).

действительности рентгеновский спектрометр регистрирует периодический сигнал с частотой, соответствующей рабочей частоте УЗ генератора.

Контрольный эксперимент заключался в измерении рентгеновского спектра на установке, изображенной на рис. 1, однако в отсутствие жидкости в рабочей емкости: УЗ волновод был опущен в пустой сосуд. Зарегистрированный при этом сигнал рентгеновского спектрометра показан на рис. 9. Как видно, измеренные в этом случае "спектры" практически идентичны показанным на рис. 7 "спектрам", измеренным в присутствии глицерина.

Таким образом, в наших экспериментах рентгеновская составляющая излучения МПСЛ в диапазоне энергий 1–70 keV отсутствует. Измеряемый рентгеновский спектр в действительности оказывается лишь помехой

Рис. 9. Спектр сигнала, регистрируемого рентгеновским спектрометром при работе УЗ генератора на частотах 20511, 20527, 20560, 20563 Hz в отсутствие глицерина в рабочем сосуде.

(насколько мы можем судить, акустического происхождения), регистрируемой детектором.

При регистрации рентгеновского спектра ГЛ наблюдалась аналогичная картина: сигнал на детекторе пропадал, когда стойка с детектором рентгеновского излучения помещалась на виброгасящую подставку.

Заключение

Оптическая спектроскопия МПСЛ показывает, что сонолюминесценции свойствен спектр, присущий, скорее, обычным люминесцирующим веществам. Сплошной спектр, приведенный в нашей работе, лишен атомарных линий и молекулярных полос, не имеет ничего общего со спектром равновесного излучения и неплохо описывается гауссовым распределением по энергиям испускаемых квантов. Подобная форма спектра может быть объяснена размыванием основной и, насколько можно судить, единственной линии излучения (соответствующей центру гауссиана) в конденсированной среде. Данное предположение находится в определенном противоречии с устоявшимися представлениями о том, что источником излучения при СЛ (в том числе МПСЛ) является именно газовая фаза. Вероятно, однако, что принципиальным для возникновения излучения является именно наличие межфазной поверхности: излучение испускается жидкостью на границе с паровой фазой. Иными словами, источником излучения кавитирующей жидкости представляется не жидкая и не паровая фаза, а фаза Гиббса, в которой, в частности, можно ожидать образования свободных заряженных частиц при УЗ воздействии за счет разрыва кавитационных полостей.

Подтверждением изложенных выше представлений может служить спектроскопическая диагностика ГЛ глицерина. Спектр ГЛ глицерина подобен спектру МПСЛ этого же вещества: в столь внешне разных условиях под УЗ воздействием и при протекании жидкости в узком канале — спектры достаточно похожи, чтобы можно было предположить наличие родства между этими явлениями. По-видимому, объединяющие эти процессы факторы — заряженные частицы и механическое воздействие на межфазной границе "жидкость-пар" ответственны за возникновение оптического излучения. Слабоионизованная жидкость под интенсивным механическим воздействием — вероятно, вблизи своей поверхности — приобретает свойства люминофора, сколь-либо детальное теоретическое описание которого выходит за рамки настоящей работы.

Попытки измерения рентгеновского спектра МПСЛ приводят к любопытным результатам. Приведенный в работе "рентгеновский спектр МПСЛ" на поверку оказывается не более чем помехой, испускаемой магнитострикционным преобразователем УЗ генератора и регистрируемой детектором рентгеновского излучения. И хотя отрицать теоретическую возможность наличия рентгеновского излучения при СЛ или ГЛ по-прежнему нельзя, мы можем уверенно заключить, что в наших экспериментах рентгеновское излучение в диапазоне энергий от 1 до 70 keV отсутствует.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-60141 мол_а_дк.

Список литературы

- [1] Frenzel H., Schultes H. // Z. Phys. Chem. 1934. V. 27. P. 421–424.
- [2] Борисенок В.А. // Акустический журнал. 2015. Т. 61. С. 333-360.
- [3] Маргулис М.А. // УФН. 2000. Т. 170. С. 263-287.
- [4] Бирюков Д.А., Герасимов Д.Н., Синкевич О.А. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 3. С. 90–94.
- [5] Бирюков Д.А., Герасимов Д.Н. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 11. С. 40-45.
- [6] Biryukov D.A., Gerasimov D.N. // Triboluminescence: Theory, Synthesis and Application / Ed. by Olawale D.O., Okoli O.O.I., Fontenot R.S., Hollerman W.A., Springer, 2016. P. 95–123.
- [7] Колдамасов А.И. // ЖТФ. 1991. Т. 61. В. 2. С. 188-190.
- [8] Бирюков Д.А., Власова М.Н., Герасимов Д.Н., Синкевич О.А. // Вестник МЭИ. 2013. № 1. С. 69-72.
- [9] Enoto T., Waada Y., Furuta Y. et al. // Nature. 2017. V. 551.
 P. 481-484.
- [10] Корнилова А.А., Высоцкий В.И., Колдамасов А.И., Yang H.I., McConnell D.B., Десятов А.В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007. № 3. С. 55-60.
- [11] Корнилова А.А., Высоцкий В.И., Сысоев Н.Н., Десятов А.В. // Поверхность. Рентгеновские, нейтронные и синхротронные исследования. 2009. № 4. С. 17–26.
- [12] Корнилова А.А., Высоцкий В.И., Сысоев Н.Н., Литвин Н.К., Томак В.И., Барзов А.А. // ВМУ. Сер. 3. Физика. Астрономия. 2010. № 1. С. 46-50.
- [13] Электронный ресурс. Режим доступа: www.nist.gov



- [14] Монахов А.А. // ДАН. 2013. Т. 450. № 6. С. 662–664.
- [15] Suslick K.S., Flannigan D.J. // Annual Rev. of Phys. Chem. 2008. V. 59. P. 659–683.
- [16] Красовицкий Б.М., Болотин Л.Я. Органические люминофоры. М.: Химия, 1984. 336 с.
- [17] Казанкин О.Н., Марковский Л.Я., Миронов И.А., Пекерман Ф.М., Петошина Л.Н. Неорганические люминофоры. М.: Химия, 1975. 192 с.
- [18] Lecoq P., Annenkov A., Gektin A., Korzhik M., Pedrini C. Inorganic Scintillators for Detector Systems. Springer, 2006. 252 p.
- [19] Scholes G.D. // Annual Rev. of Phys. Chem. 2003. V. 54. P. 57–87.
- [20] Бирюков Д.А., Власова М.И., Герасимов Д.Н., Синкевич О.А. // Опт. и спектр. 2013. Т. 114. В. 1. С. 55–59.