Ouzo液滴的声悬浮动力学研究

冯乙婷^{1,2}, 姬晓亮¹, 张永建³, Muhammad Muntazir Mehdi¹, 臧渡洋^{1*}

1. 西北工业大学物理科学与技术学院, 超常条件材料物理与化学教育部重点实验室, 西安 710129;

2. 中国科学院物理研究所, 北京 100190;

3. 西安文理学院机械与材料工程学院, 西安 710065

*联系人, E-mail: dyzang@nwpu.edu.cn

收稿日期: 2020-11-12; 接受日期: 2020-12-22; 网络出版日期: 2021-03-19

国家自然科学基金(编号: 11972303, 11902250, U1732129)资助项目

摘要 Ouzo效应是一种自发乳化现象, 被广泛应用于化工、生物医药以及新材料制备等多个领域. 为探究声场和无容器条件对Ouzo效应的影响机制, 本文将Ouzo转变与声悬浮过程相结合, 通过蒸发和液滴凝并两种不同的方式引发声悬浮液滴中的Ouzo效应, 对比研究玻璃基底和声悬浮无容器条件下的Ouzo效应及其动力学过程. 研究发现, 液滴的蒸发会诱发Ouzo相变与微滴形核, 微液滴的长大过程主要由扩散主导. 声悬浮条件下, 液滴的凝并会引发Ouzo转变并形成两端不对称的奇异液滴, 这是液滴内部声场流动和声辐射压力的共同作用导致, 表明声悬浮液滴的内部流动对Ouzo转变具有显著影响. 这项工作为发展无容器条件下的乳化反应技术及相关材料制备提供了重要借鉴.

关键词 Ouzo效应, 声悬浮, 液滴, 蒸发, 凝并

PACS: 47.55.db, 47.80.Jk, 47.57.-s, 47.70.-n

1 引言

Ouzo效应这一概念起源于希腊的Ouzo酒^[1]: 一种由水、乙醇和茴香油组成的透明三元混合物体系. 当向Ouzo酒中加入水时, 会观察到原本清澈透明的溶液变为乳白色, 而在添加乙醇后乳白色会消失^[2]. 这是由于茴香油溶于乙醇但不溶于水, 加入水后茴香油在溶液中的浓度达到过饱和而析出, 导致许多油微滴成核与生长. 油微滴在光的折射和散射作用下使得溶液呈现乳白色, 这种不需要强烈搅拌或加入表面活性剂的

自发乳化现象就是Ouzo效应^[3]. Ouzo效应不但在欧洲国家的Ouzo酒、Limoncello酒和Pommeau酒中经常出现^[4], 在一些普通的漱口水、杀虫剂和香水中也会出现^[5-7]. Ouzo体系是具有不同挥发性和互溶性的三元液体混合物系统, 通常是由水、共溶剂(可与水完全互溶)和疏水性油(可溶于共溶剂, 但不溶于水)组成^[8]. 基于这个前提, 疏水性油可以选择二乙烯基苯、*N,N*-二甲基苯胺、茴香油、甲基丙烯酸甲酯等, 共溶剂可以选择乙醇、乙腈等^[9].

Ouzo效应具有广泛且重要的应用价值, 在工业领

引用格式: 冯乙婷, 姬晓亮, 张永建, 等. Ouzo液滴的声悬浮动力学研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 054701

Feng Y T, Ji X L, Zhang Y J, et al. Dynamics of acoustically levitated drops with Ouzo effect (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 054701, doi: [10.1360/SSPMA-2020-0461](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0461)

域中可以用于制备光学性能可调的微透镜、重金属分离、食品加工、诊断、光刻等^[10-14], 在化学材料领域中可用于化学废物处理^[15,16]和现代液体-液体微萃取工艺^[17,18]. Ouzo效应产生的微液滴可以用于载药、作为细胞及特定组织的标记物、制备装有活性成分的纳米胶囊等^[19-23]. 目前, 已经较充分地研究了不同固体基底和容器中的Ouzo效应. Tan等人^[24]研究了超疏水表面上由液滴蒸发引起的Ouzo效应, 发现疏水性油会沉积在表面, 形成表面纳米液滴. Lu等人^[25]在两玻璃板构成的准二维几何结构中引发Ouzo效应, 观察到纳米液滴分支模式的形成.

尽管人们已经对容器中或基底上的Ouzo效应有较为深入的研究, 但至今对容器壁是否影响Ouzo效应中第二相微液滴的形核与长大这一问题, 缺乏清晰认识. 为揭示Ouzo效应在无容器条件下的特殊规律, 本文将声悬浮与Ouzo转变相结合. 声悬浮是一种重要的无容器处理技术^[26], 其基本原理是利用声波的非线性效应产生声辐射力, 抵消样品自身重力, 从而实现液滴悬浮^[27-29]. 由于液滴的形状容易发生改变, 因此更易于适应声场, 获得良好的悬浮稳定性. 因而, 声悬浮技术可以广泛地应用于复杂液滴、气泡、乳液等软物质体系的研究.

本文采用高速摄影技术对声悬浮液滴中的Ouzo效应进行实时观测, 从乳化现象和Ouzo液滴形貌两个角度着手, 对比Ouzo效应在玻璃基底和声悬浮无容器条件下的实验现象, 并利用COMSOL软件计算模拟液滴内部的声场, 揭示声悬浮条件对Ouzo效应的作用机制.

2 实验材料与方法

2.1 实验材料

实验使用的Ouzo体系是无水乙醇、二乙烯苯和超纯水组成的三元液体混合物, 其中二乙烯苯与无水乙醇可任意比例互溶, 无水乙醇与水可任意比例互溶, 而二乙烯苯与水不互溶. 超纯水由EPED-20TH超纯水机制得, 电阻率为18.25 M Ω cm. 二乙烯苯(DVB)是纯度为80%的异构体混合物, 无水乙醇为分析纯, 均购于上海阿拉丁生化科技公司. 本文配制了两种不同配比的Ouzo溶液(表1), Ouzo溶液I为无水乙醇、二乙烯苯、超纯水以体积比50:1:10混合, Ouzo溶液II为无水

表1 实验所用Ouzo溶液的成分配比及Ouzo效应的引发方式

Table 1 The composition ratio of Ouzo solution used in the experiment

溶液	Ouzo效应引发方式	体积比
Ouzo溶液I	蒸发	无水乙醇:二乙烯苯:超纯水=50:1:10
Ouzo溶液II	凝并	无水乙醇:二乙烯苯=1:1

乙醇和二乙烯苯以体积比1:1混合, 两种溶液均呈无色透明.

2.2 实验装置

本文所用的单轴式声悬浮仪如图1所示(SonoRh-I, 西安声渡科技), 其工作频率为20.5 kHz. 为了方便地调节发射器与反射器之间的距离, 反射器被固定在一个微型升降台上(ST401ES60, 中国). 将液滴悬浮于声场中, 用高速摄像仪(PHOTRON Fastcam Mini)记录液滴蒸发、凝并和产生Ouzo效应的全过程. 将光源、悬浮的Ouzo液滴和高速摄像仪置于同一水平面, 可以从高速摄像仪中观察到悬浮液滴的侧面视图; 当凹面反射端内部含有45°分光镜时, 可以拍摄到声悬浮条件下液滴的底部视图.

2.3 实验方法

载玻片上的实验是用微量进样器吸取1 μ L的Ouzo溶液I置于洁净的载玻片上, 将载玻片置于光学显微镜(OLYMPUS BX51)下进行观察, 拍摄液滴蒸发引起Ouzo效应的全过程. 从显微镜视野左侧第一个完整的二乙烯苯微滴开始, 依次测量8个微滴在每个时刻 t 所对应的直径 d , 对8个数值取平均作为该时刻二乙烯苯微滴的平均直径, 并利用Origin软件对微滴生长过程中的尺寸变化进行分析. 所有实验均在室温约为25°C、相对湿度约为40%的洁净室内进行.

在声悬浮条件下的蒸发实验中, 用微量进样器吸取10 μ L的Ouzo溶液I置于声场中, 改变发射端与反射端的距离对声辐射力进行调控, 使液滴最终稳定悬浮于平衡位置, 此时发射端与反射端之间的距离为30 mm. 在声悬浮条件下的凝并实验中, 用微量进样器吸取10 μ L的Ouzo溶液II, 置于声场中的声压节点处使其稳定地悬浮. 再吸取2 μ L的超纯水, 靠近悬浮液滴, 使二者发生凝并. 在观测Ouzo液滴的内部流场时,

图 1 (网络版彩图) 声悬浮实验装置

Figure 1 (Color online) Schematic illustration of the acoustic levitator.

为便于观测, 向Ouzo溶液II中加入荧光颗粒作为示踪粒子并混合均匀, 其余步骤与凝并实验相同. 使用激光从Ouzo液滴一侧进行照明, 激光方向垂直于高速相机的拍摄方向.

实验主要关注液滴发生Ouzo效应的过程以及凝并后液滴内部声场流场, 通过高速摄影仪对液滴的形态进行实时观测和记录, 并采用Photon Fastcam Analysis软件对拍摄的视频进行分析. 实验结束后, 用微量进样器的针头直径对液滴进行标定, 通过计算可以得到Ouzo液滴在声悬浮条件下的实际参数.

2.4 声场模拟方法

为了充分了解Ouzo液滴表面上声辐射压的空间

变化是否在其形成中起作用, 因此当Ouzo液滴悬浮时, 使用商用有限元软件COMSOL Multiphysics 5.3a计算超声悬浮仪中的声场和液滴表面的声辐射压力. 计算时采用二维轴对称模型, 物理场选用压力声学、频域, 且物理场控制网格选用软件内置的“较细化网格”划分方法. 模拟范围由声悬浮装置悬浮区域的几何形状确定, 其中悬浮区域的边界条件可分别设置: 发射端为法向加速度, 由 $4\pi^2 f^2 A$ 计算得到(声悬浮器频率 f 为20.5 kHz, 发射端振幅 A 为14.5 μm); 反射端为刚性边界, 模型侧壁设置为辐射边界条件. 在悬浮区域中, 声学介质是空气(密度 $\rho_0=1.18 \text{ kg/m}^3$, 声速 $c_0=346.12 \text{ m/s}$), 根据蒸发及凝并实验中的Ouzo液滴位置、形状及材质构造相应液滴模型并设定其边界条件为连续性边界. 声场中的声压分布和介质粒子速度由软件中声学模块求解Helmholtz方程获得. 在引入相应参数及定义后, 对构造好的悬浮区域模型进行研究, 得到了整个悬浮空间的声辐射压云图以及液滴表面的声辐射力分布.

3 实验结果及讨论

3.1 液滴蒸发导致的Ouzo效应

载玻片上Ouzo液滴最初呈无色透明, 接触角为 $18^\circ \pm 3^\circ$ (图2(a)), 此时液滴三相接触线位于混合液、空气、载玻片表面汇合处. 当Ouzo液滴开始蒸发时,

图 2 (网络版彩图) Ouzo液滴(1 μL)在载玻片上的蒸发. (a) 液滴与载玻片的接触角; (b) 蒸发过程. 图中标尺: 200 μm

Figure 2 (Color online) Evaporation of Ouzo drop (1 μL) on a glass slide. (a) The contact angle between the droplet and glass slide; (b) evaporation process. Scale bars: 200 μm .

相对挥发性较大的乙醇会优先在局部触发Ouzo效应. 由于液滴边缘处的蒸发速率最高^[30], 因此接触线附近会首先发生Ouzo效应, 二乙烯苯微滴开始形核(图2(b)), 接触线变厚. 同时, 表面张力梯度会驱动Marangoni流动, 导致二乙烯苯微滴的对流和扩散. 此后, 二乙烯苯微滴分布于整个液滴中, 接触线附近的二乙烯苯微滴通过凝并形成二乙烯苯油环. 随着Ouzo液滴的接触线不断向内移动, 部分二乙烯苯微滴沉积在载玻片上. 最后, 在乙醇和水完全蒸发后, 载玻片上只剩下挥发性较差的二乙烯苯.

由Ouzo液滴在载玻片上的完整蒸发过程可以观察到, 在接触线附近二乙烯苯微滴形核后, 微滴的尺寸会逐渐增加, 当微滴之间相互接触时会发生凝并现象, 形成尺寸更大的微滴. 凝并后这些微滴会继续长大, 直到发生下一次凝并. 因此, 在二乙烯苯微滴生长的初始阶段, 凝并不是微滴生长的主要因素, 当微滴之间相互接触时, 才会触发凝并现象.

为了进一步确定二乙烯苯微滴生长的驱动力, 定量分析载玻片上微滴的形核生长过程, 测量了不同时刻接触线附近二乙烯苯微滴的平均直径 d , 测量数据在图3中给出. 可以观察到, 在二乙烯苯微滴初始形核之后, d 与 $t^{1/2}$ 之间基本呈线性关系, 依据菲克扩散关系对实验数据进行拟合, 可得

$$d = 2(Dt)^{1/2}, \quad (1)$$

其中 D 代表有效扩散系数, 约为 $8.59 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. 二乙烯苯微滴的直径满足扩散关系, 这表明微滴的生长过程主要由分子扩散决定. 也就是说, 二乙烯苯微滴与溶液的界面前沿存在浓度梯度, 接触线附近的微滴在初始阶段的生长是由浓度梯度驱动分子扩散主导的, 当微滴之间相互接触后, 就会发生微滴凝并, 随后

图3 (网络版彩图) Ouzo效应所产生的二乙烯苯微滴的平均直径 d 与时间 $t^{1/2}$ 的变化. 其中圆形点代表实验测得的二乙烯苯微滴的平均直径, 虚线为按照菲克扩散关系拟合出的曲线, 其斜率为 ~ 0.0185

Figure 3 (Color online) The relationship between the average diameter d and time $t^{1/2}$ of the divinylbenzene droplet produced by the Ouzo effect. The circular points represent the average diameter of the experimentally measured droplet of divinylbenzene. The dotted line is the curve fitted according to the Fick diffusion relationship, with a slope of ~ 0.0185 .

扩散继续驱动着微滴生长.

3.2 Ouzo液滴的声悬浮及其蒸发

为进一步研究Ouzo液滴在无容器条件下的蒸发动力学, 利用声悬浮技术将其悬浮于空气中, 从而完全避免了与固体壁面的接触, 克服了三相接触线对液滴蒸发的影响.

将初始体积为 $10 \mu\text{L}$ 的Ouzo液滴悬浮于声场中, 液滴的仰视图为圆形, 侧视图为椭圆形, 初始液滴在声场中呈现圆饼状(图4). 为了更好地理解声场中Ouzo液滴的形状, 对声悬浮装置内的声场和液滴受到的声辐射压力 P_A 进行了数值计算(图5). 根据King理论^[31], P_A 起

图4 声悬浮条件下Ouzo液滴($10 \mu\text{L}$)的平衡形貌. (a) 仰视图; (b) 侧视图. 图中标尺: 1 mm

Figure 4 Equilibrium morphology of Ouzo drop ($10 \mu\text{L}$) under acoustic levitation. (a) Bottom view; (b) side view. Scale bars: 1 mm.

图 5 (网络版彩图) (a) 声场的声压分布; (b) 声辐射压分布; (c) Ouzo液滴表面声辐射压随 R^* 的变化

Figure 5 (Color online) (a) Sound pressure distribution in the sound field; (b) sound radiation pressure distribution; (c) change of acoustic radiation pressure with R^* on Ouzo drop surface.

源于超声的非线性效应:

$$P_A = \frac{1}{2\rho_0 c_0^2} \langle p^2 \rangle - \frac{1}{2}\rho_0 \langle v^2 \rangle, \quad (2)$$

其中, p 为声压, ρ_0 为空气密度, c_0 为空气中的声速, v 为介质粒子的速度, 尖括号代表一个声振荡周期内的平均值. 其中声压 p 和介质粒子速度 v 的空间分布由

COMSOL 软件中声学模块求解 Helmholtz 方程获得. 声悬浮装置中的声辐射压分布显示(图 5(b)), 液滴两极区域声辐射压力 P_A 为正值, 赤道区域声辐射压力 P_A 为负值, 表明初始的 Ouzo 液滴上、下两极区域被挤压, 赤道边缘区域受到向外的牵引力. 因此, 液滴在声场中呈压扁的椭圆球体, 而非球体. 这与前期的研究结果一致^[32-34].

声悬浮条件下 Ouzo 液滴的蒸发过程如图 6 所示, Ouzo 液滴最初无色透明, 液滴侧面较扁, 整个液滴呈较扁的椭圆球体. 在 Ouzo 液滴边缘处, 乙醇蒸发速率较高, 大量的二乙烯苯微滴从液滴的边缘处开始形核, 并在整个 Ouzo 液滴中对流, 使液滴具有“乳状”外观. 随着乙醇和水的蒸发, Ouzo 液滴的体积逐渐减小, 形状由椭圆球体逐渐变为球体. 随后, 二乙烯苯微滴开始聚结, 直到液滴中只剩下连续的油相, 完整的蒸发过程持续约 25 min. 将 Ouzo 液滴在普通载玻片和声悬浮条件下的蒸发过程进行对比, 可以得到以下三个共同特征: 二乙烯苯微滴从 Ouzo 液滴边缘处开始形核; 二乙烯苯微滴产生后, 会在整个 Ouzo 液滴中对流; 在蒸发的最后阶段, 二乙烯苯微滴开始聚结, 直到水被完全蒸发, 只剩下连续的油相.

二者不同的是在声悬浮条件下观察不到明显的微滴长大现象, 且蒸发过程完成后声场中只剩下一个微小的油滴; 而载玻片上二乙烯苯微滴形核长大过程较为明显, 且接触线随着液滴的蒸发而内移, 最终油微滴会沉积在载玻片上. 因此, 在声悬浮条件下有利于从 Ouzo 溶液中获得洁净且无损耗的油滴.

3.3 液滴凝并导致的 Ouzo 效应

在声悬浮条件下, 当超纯水与悬浮着的液滴(成分为 Ouzo 溶液 II)相互靠近时, 两个液滴之间会形成液桥. 液桥的扩展速度很快, 在几毫秒之内就可以完成扩展, 使两个液滴凝并. 在液滴凝并的位置二乙烯苯浓度达到局部过饱和而析出, 引发 Ouzo 效应, 产生大量二乙烯苯微滴. 这些微滴会对光发生折射和散射, 使 Ouzo 液滴内部呈现出乳白色(图 7).

最初悬浮着的液滴在声场作用下呈扁平状, 当超纯水与悬浮着的液滴凝并时, 发生 Ouzo 效应, 液滴内出现乳白色部分. 此时, 液桥附近的液滴表面张力降低. 由于液滴在声场中的平衡形状取决于表面张力和声辐射力的共同作用, 因此液滴的平衡形状发生相应

图 6 Ouzo液滴(10 μL)在声悬浮条件下的蒸发. (a) 仰视图; (b) 侧视图. 图中标尺: 1 mm

Figure 6 Evaporation of Ouzo drop (10 μL) under acoustic levitation. (a) Bottom view; (b) side view. Scale bars: 1 mm.

变化. 较强的声场使乳白色部分与透明部分各占液滴一端, 液滴的侧面呈现“勺”状, 这种奇异的液滴形状与二元不互溶液滴在声场中的平衡形状相似^[35]. 通过调整反射端的高度, 改变发射端与反射端之间的距离, 从而实现对声场强度的调控. 声压级随发射端-反射端距离的减小而增大, 其变化范围约为131.5–134.1 dB^[36]. 实验观察到逐渐减弱声场液滴会变成椭球形, 再增强声场液滴会恢复“勺”状, 但调节声场的全过程, 液滴始终未达到混合均匀的状态, 而是呈现出一定的记忆效应(图8). 因此, 在声悬浮条件下, 发生Ouzo效应的液滴会一直保持这种两端不对称的状态, 乳白色部分并不会消失或在液滴中均匀分布, 即二乙烯苯微滴不会扩散到整个液滴中.

为理解声场中发生Ouzo效应后液滴所呈现的奇异形状, 对声悬浮装置内的声场和液滴受到的声辐射压力 P_A 进行了计算. 图9(a)显示了在声场中悬浮的Ouzo液滴与超纯水发生凝并后, 声悬浮装置中的声压分布, 由于反射端为凹面, 声场的等位面不是平面. 液滴的上、下两极区域声辐射压力 P_A 为正值, 赤道边缘区域 P_A 为负值(图9(b)), 这导致在声场中液滴上、下两极被压缩, 赤道边缘受到向外的牵引力. 图9(c)为凝并后液滴表面的声辐射压, 可以看出液滴左端受到的负压 P_A 较小, 右端受到的负压 P_A 较大, 所以液滴的左端仅发生微小形变, 而右端被拉伸为长径比更大的形状. 因此, 液滴在声悬浮条件下能够保持其奇异形状与其所受的声辐射力密切相关.

图 7 (网络版彩图) Ouzo液滴在声悬浮条件下的凝并. (a) 液滴的仰视图; (b) 液滴的侧视图. 图中标尺: 3 mm
Figure 7 (Color online) Coalascence of Ouzo drops under acoustic levitation. (a) Bottom view; (b) side view. Scale bars: 3 mm.

图 8 凝并后Ouzo液滴随声场强度的变化. 图片从左到右依次对应减弱声场过程(a)和增强声场过程(b). 图中标尺: 3 mm
Figure 8 The change of Ouzo droplet with sound field intensity after coalascence. Snapshots from left to right corresponding to the (a) weakened and (b) strengthen of the sound field, respectively. Scale bars: 3 mm.

图 9 (网络版彩图) (a) 声场的声压分布; (b) 声辐射压分布; (c) 奇异形状Ouzo液滴表面的声辐射压随 l 的变化

Figure 9 (Color online) (a) Sound pressure distribution in the sound field; (b) sound radiation pressure distribution; (c) change of acoustic radiation pressure with l on the surface of the abnormal shaped Ouzo drop.

通常情况下, 两液滴接触后, 会融合聚并成一个均一的大液滴. 而在上述声悬浮条件下两液滴凝并发生Ouzo效应的实验中, 融合后的液滴内部并不均匀, 液滴的侧面呈现出两端不对称的现象, 这说明油微滴在大液滴中发生了偏聚. 为了研究凝并后乳白色微滴不会在整个液滴中扩散的原因, 对液滴内部的流动进行了观测(图10). 实验观察到, 声悬浮液滴内部的流场呈涡旋状, 液滴边缘处存在两个相互对称的较大涡流, 乳

图 10 (网络版彩图)声悬浮条件下, 奇异形状Ouzo液滴的内部流场. 图中标尺: 2 mm

Figure 10 (Color online) The internal flow field of abnormal shaped Ouzo drop under acoustic levitation. Scale bar: 2 mm.

化液滴附近存在两个流动方向相反的较小涡流, 越靠近液滴边缘流速越快. 涡流驱赶二乙烯苯微滴在Ouzo液滴的一侧聚集, 促使Ouzo液滴在声场中呈现出两端不对称的奇异形状. 同时, 通过改变声场强度, Ouzo液滴恢复轴对称形状后又再现奇异形状(图8), 表明液滴内流场对Ouzo液滴保持奇异形状起着重要作用.

4 结论

本文研究了声悬浮条件下Ouzo液滴的蒸发和凝并动力学, 探索了Ouzo液滴在声悬浮条件下的特殊动力学规律. 主要取得以下结论:

在玻璃基底上, Ouzo效应首先在三相接触线处发生. Ouzo效应所产生的二乙烯苯微小液滴以 $t^{1/2}$ 幂律长大, 说明液滴的生长在蒸发过程中主要由菲克扩散决定.

在声悬浮条件下, 液滴蒸发驱动的Ouzo效应所产生的二乙烯苯微小液滴会随着液滴内的对流而迅速扩散并在整个液滴内均匀分布, 直至液滴内仅剩连续的二乙烯苯.

在声悬浮条件下, 引入纯水液滴与已悬浮的Ouzo液滴发生凝并, 可导致大量二乙烯苯小液滴的产生. 同时, 由于凝并过程中液滴表面张力的变化以及声辐射压在液滴表面的调整, 最终使得母液滴呈现出一端鼓凸、一端扁平的奇异形状.

声悬浮液滴内的特殊流场对维持液滴的奇异形状具有重要作用.

致谢 感谢加拿大阿尔伯塔大学张雪花教授对本工作的启发和帮助.

参考文献

- 1 Vitale S A, Katz J L. Liquid droplet dispersions formed by homogeneous liquid-liquid nucleation: “The Ouzo effect”. *Langmuir*, 2003, 19: 4105–4110
- 2 Lu Z, Peng S, Zhang X. Influence of solution composition on the formation of surface nanodroplets by solvent exchange. *Langmuir*, 2016, 32: 1700–1706
- 3 Fischer V, Marcus J, Touraud D, et al. Toward surfactant-free and water-free microemulsions. *J Colloid Interface Sci*, 2015, 453: 186–193
- 4 Marcus J, Klossek M L, Touraud D, et al. Nano-droplet formation in fragrance tinctures. *Flavour Fragr J*, 2013, 28: 294–299
- 5 Schubert S, Delaney J T Jr., Schubert U S. Nanoprecipitation and nanoformulation of polymers: From history to powerful possibilities beyond poly(lactic acid). *Soft Matter*, 2011, 7: 1581–1588
- 6 Haase M F, Stebe K J, Lee D. Continuous fabrication of hierarchical and asymmetric Bijel microparticles, fibers, and membranes by solvent transfer-induced phase separation (STRIPS). *Adv Mater*, 2015, 27: 7065–7071
- 7 Grauzinytė M, Forth J, Rumble K A, et al. Particle-stabilized water droplets that sprout millimeter-scale tubes. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 1456–1460
- 8 Klossek M L, Touraud D, Zemb T, et al. Structure and solubility in surfactant-free microemulsions. *ChemPhysChem*, 2012, 13: 4116–4119
- 9 Tan H, Diddens C, Mohammed A A, et al. Microdroplet nucleation by dissolution of a multicomponent drop in a host liquid. *J Fluid Mech*, 2019, 870: 217–246, arXiv: [1811.03517](https://arxiv.org/abs/1811.03517)
- 10 Peng S, Xu C, Hughes T C, et al. From nanodroplets by the Ouzo effect to interfacial nanolenses. *Langmuir*, 2014, 30: 12270–12277
- 11 Fukumoto K, Yoshizawa M, Ohno H. Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acids. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 2398–2399
- 12 Chasanis P, Brass M, Kenig E Y. Investigation of multicomponent mass transfer in liquid-liquid extraction systems at microscale. *Int J Heat Mass Transfer*, 2010, 53: 3758–3763
- 13 Lu Z, Rezk A, Jativa F, et al. Dissolution dynamics of a suspension droplet in a binary solution for controlled nanoparticle assembly. *Nanoscale*, 2017, 9: 13441–13448
- 14 Vogel N, Weiss C K, Landfester K. From soft to hard: The generation of functional and complex colloidal monolayers for nanolithography. *Soft Matter*, 2012, 8: 4044–4061
- 15 Kula M R, Kroner K H, Hustedt H. Purification of enzymes by liquid-liquid extraction. *Adv Biochem Eng*, 1982, 24: 73–118
- 16 Gu T Y. Liquid-liquid partitioning methods for bioseparations. *Sep Sci Technol*, 2000, 2: 329–364
- 17 Jain A, Verma K K. Recent advances in applications of single-drop microextraction: A review. *Anal Chim Acta*, 2011, 706: 37–65
- 18 Lohse D. Towards controlled liquid-liquid microextraction. *J Fluid Mech*, 2016, 804: 1–4
- 19 Mailander V, Landfester K. Interaction of nanoparticles with cells. *Biomacromolecules*, 2009, 10: 2379–2400
- 20 Vauthier C, Bouchemal K. Methods for the preparation and manufacture of polymeric nanoparticles. *Pharm Res*, 2009, 26: 1025–1058
- 21 Mora-Huertas C E, Fessi H, Elaissari A. Polymer-based nanocapsules for drug delivery. *Int J Pharm*, 2010, 385: 113–142
- 22 Yan X, Delgado M, Fu A, et al. Simple but precise engineering of functional nanocapsules through nanoprecipitation. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 6910–6913
- 23 Steiert N, Landfester K. Encapsulation of organic pigment particles via miniemulsion polymerization. *Macromol Mater Eng*, 2007, 292: 1111–1125
- 24 Tan H, Diddens C, Lv P, et al. Evaporation-triggered microdroplet nucleation and the four life phases of an evaporating Ouzo drop. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2016, 113: 8642–8647, arXiv: [1706.01395](https://arxiv.org/abs/1706.01395)
- 25 Lu Z, Klein Schaarsberg M H, Zhu X, et al. Universal nanodroplet branches from confining the Ouzo effect. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2017, 114: 10332–10337
- 26 Zhang Z H, Liu K Q, Di W L, et al. Non-contact droplet manipulation and its dynamics based on acoustic levitation (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2020, 50: 104711 [张泽辉, 刘康祺, 邸文丽, 等. 基于超声悬浮的液滴非接触操控及其动力学. 中国科学: 物理学 力学 天文学,

2020, 50: 104711]

- 27 Brandt E H. Suspended by sound. *Nature*, 2001, 413: 474–475
- 28 Ohsaka K, Trinh E H, Glicksman M E. Undercooling of acoustically levitated molten drops. *J Cryst Growth*, 1990, 106: 191–196
- 29 Wang T G, Trinh E H, Croonquist A P, et al. Shapes of rotating free drops: Spacelab experimental results. *Phys Rev Lett*, 1986, 56: 452–455
- 30 Cazabat A M, Guéna G. Evaporation of macroscopic sessile droplets. *Soft Matter*, 2010, 6: 2591–2612
- 31 King L V. On the acoustic radiation pressure on spheres. *Proc Royal Soc Lon Series A*, 1934, 147: 212–240
- 32 Zang D, Li J, Chen Z, et al. Switchable opening and closing of a liquid marble via ultrasonic levitation. *Langmuir*, 2015, 31: 11502–11507
- 33 Chen Z, Zang D, Zhao L, et al. Liquid marble coalescence and triggered microreaction driven by acoustic levitation. *Langmuir*, 2017, 33: 6232–6239
- 34 Zang D, Li L, Di W, et al. Inducing drop to bubble transformation via resonance in ultrasound. *Nat Commun*, 2018, 9: 3546–3552
- 35 Zang D, Zhai Z, Li L, et al. Vertical vibration dynamics of acoustically levitated drop containing two immiscible liquids. *Appl Phys Lett*, 2016, 109: 101602
- 36 Di W, Zhang Z, Li L, et al. Shape evolution and bubble formation of acoustically levitated drops. *Phys Rev Fluids*, 2018, 3: 103606

Dynamics of acoustically levitated drops with Ouzo effect

FENG YiTing^{1,2}, JI XiaoLiang¹, ZHANG YongJian³, MUHAMMAD Muntazir Mehdi¹ & ZANG DuYang^{1*}

¹ MOE Key Laboratory of Material Physics and Chemistry under Extraordinary Conditions, School of Physical Science and Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China;

² Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

³ School of Mechanical and Material Engineering, Xi'an University, Xi'an 710065, China

Ouzo effect represents a typical spontaneous emulsification process, which is widely used in many fields such as chemical industry, biomedicine and fabrication of novel materials. This work attempts to clarify the influence of sound field and container-free conditions on Ouzo effect by combining Ouzo transition with the action of sound field. We compare the dynamic process by performing experiments on a glass slide and in an acoustic levitator, respectively, through triggering Ouzo effect via evaporation and droplet coalescence. We observe the evaporation-induced Ouzo transition, and the growth of emerged oil droplet satisfies the Fick's law suggesting the droplet growth is dominated by diffusion. Under acoustic levitation, the Ouzo effect driven by droplet evaporation produces small droplets of divinylbenzene that rapidly diffuse with convection in the droplet and distribute uniformly throughout the droplet until only continuous droplet remains. Droplet coalescence could result in Ouzo transition and lead to the abnormal shape of levitated drop, which contains micron-sized oil droplets under acoustic levitation. By decreasing the intensity of sound field, the Ouzo droplet returns to an axisymmetrical shape and then recovers to its initial shape upon enhancing the sound intensity, indicating that the flow field in the droplet plays an important role in maintaining the irregular shape of Ouzo droplet. The abnormal shape of droplet is caused by both the internal flows and the acoustic radiation pressure exerted on the drop surface. This study may shed light on the developing of new techniques for micro-emulsification and fabrication of related materials.

Ouzo effect, acoustic levitation, droplet, evaporation, coalescence

PACS: 47.55.db, 47.80.Jk, 47.57.-s, 47.70.-n

doi: 10.1360/SSPMA-2020-0461