

# 含有不同惰性气体的气泡的声致发光的 阈值声压\*

丁春峰 邢 达\*\*

(华南师范大学激光生命科学研究所, 广州 510631)

**摘要** 气泡内的气体成分对声致发光阈值有很大影响. 通过对不同气体成分气泡的声致发光阈值的研究, 揭示了声致发光的机制. 实验结果表明, 随着惰性气体原子质量的依次降低, 声致发光的阈值声压逐渐增加, 结合实验所得的不同惰性气体对应的阈值声压, 对气泡内产生的温度进行数值模拟, 发现不同惰性气体的气泡对应的阈值温度相等, 而当声致发光很强情况下, 气泡的发光满足韧致辐射机制. 由实验和数值模拟的结果可以推测, 在超声空化过程中, 气泡内的水分子首先裂解并放出光子, 随着温度的升高, 惰性气体被电离, 产生韧致辐射. 气泡的发光是一个由分子辐射向韧致辐射的变化过程.

**关键词** 惰性气体 阈值 分子辐射 韧致辐射

液体中的气泡在超声的作用下产生非线性振荡并放出光子, 这种现象称为声致发光<sup>[1,2]</sup>. 气泡中的惰性气体对声致发光有很大的影响<sup>[3~5]</sup>, 气泡在破裂的瞬间产生的声致发光强度与气泡内所含的气体成分有关, 随着惰性气体的原子质量的降低, 声致发光强度也降低<sup>[6]</sup>. 关于声致发光的机制, 目前普遍接受的是气体的韧致辐射理论, 这种辐射与气体的电离度有关, 气体的电离度越大, 声致发光就越强<sup>[7~9]</sup>.

在声致发光过程中, 气泡内的水蒸气对发光也有很大的影响. 根据韧致辐射理论, 在同一声压条件下, 氙气泡的发光强度应是氦气泡的四次方, 而实验测得的结果仅为 10 倍<sup>[6]</sup>. 出现这种差别的原因在于气泡中的水蒸气参与了发光过程.

2004-01-12 收稿, 2004-04-26 收修改稿

\* 国家重大基础研究前期专项(批准号: 2002CCC00400)、国家自然科学基金(批准号: 60378043)和广东省自然科学基金团队项目基金(批准号: 015012)资助项目

\*\* 联系人, E-mail: xingda@scnu.edu.cn

一方面,在破裂的瞬间,气泡内的水蒸气在高温下裂解消耗了大量的热能,阻碍了气泡内温度的持续升高;另一方面,水蒸气裂解产生的处于激发态的 O 和 OH 离子会发出光子,温度越高,由水蒸气裂解产生的光子就越多,这些光子使含有不同惰性气体的气泡的发光强度的差别减小<sup>[10]</sup>.因此,气泡内的惰性气体和水蒸气都参与了发光过程,二者所处的地位是影响发光强度的原因.本文通过测量含有不同惰性气体的气泡刚好产生发光时的声压(阈值声压)来确定气泡的阈值温度,进而来判断在气泡中究竟是水蒸气最先发光还是惰性气体最先发光,以此来揭示声致发光的机制.

## 1 理论分析

对于一个能够产生稳定发光的气泡,在超声作用下该气泡的变化满足 Rayleigh-Plesset 方程<sup>[10-12]</sup>:

$$r_l \left( R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 \right) = p_{\text{gas}}[R(t)] + p_{\text{vap}} - p(t) - p_0 + \frac{R}{c_l} \frac{d}{dt} p_{\text{gas}}[R(T)] - 4h_l \frac{\dot{R}}{R} - \frac{2s}{R}, \quad (1)$$

其中  $R$ ,  $\dot{R}$  和  $\ddot{R}$  分别表示气泡半径的大小,速度和加速度; $r_l$  表示液体密度, $c_l$  表示超声在液体中的速度, $\sigma$  和  $h_l$  分别为液体的表面张力和粘滞系数; $p_{\text{gas}}$  和  $p_{\text{vap}}$  分别表示气泡内气体的压强和水蒸气的压强<sup>[10]</sup>.

气泡内的温度随着气泡半径的变化而变化,考虑到热扩散的影响,温度的表达式为<sup>[10]</sup>

$$\dot{T} = -[g(R, \dot{R}, T) - 1] \frac{3R^2 \dot{R}}{R^3 - h^3} T - c \frac{T - T_\infty}{R^2}, \quad (2)$$

$g$  是表示气泡的动态变化(气体的膨胀或压缩)与温度之间相互影响的一个指数可表示如下<sup>[13]</sup>:

$$g(P_e) = 1 + (\Gamma - 1) \exp\left(-\frac{A}{(P_e)^B}\right), \quad (3)$$

其中  $\Gamma$  表示气体的绝热指数(Ar 的绝热指数为 5/3),  $p_e$  表示 Peclet 数;  $A = 5.8$ ,  $B = 0.6$ .  $c$  表示气体的热扩散系数<sup>[14]</sup>:

$$c(R, T) = \frac{25}{48} \Gamma^{-1} \left( \frac{p a^2 \mathfrak{R} T}{m} \right)^{1/2} G(x), \quad (4)$$

其中  $m$  表示气体的摩尔质量;  $a$  表示惰性气体的有效原子直径.

结合(1)~(4)式,气泡内产生的温度不但与超声的压强、频率有关,还与气泡内的惰性气体成分有关,因为不同惰性气体的绝热指数和热扩散系数不同.令  $p_{\text{Kr}}$  和  $p_{\text{He}}$  为分别测得的 Kr 气泡和 He 阈值声压,将  $p_{\text{Kr}}$  和  $p_{\text{He}}$  以及这两种惰性气体对应的参数分别代入(1)~(4)式,即可求出含有它们对应的阈值声压下的温度.

如果得到的温度相同, 可以证明声致发光来自于水蒸气, 如果所得温度不相等, 气泡内的发光来自于惰性气体. 因为在气泡中只有单一惰性气体和水蒸气, 气泡内的发光也只能这两种成分这两种气体产生, 在阈值声压条件下, 如果是惰性气体最先发光, 由于 Kr 和 He 的电离度不同, 那么使它们电离所需的温度也就不同; Kr 气泡和 He 气泡中相同的成分是水蒸气, 因此, 如果两种气泡在相同温度下开始发光时, 该发光一定来自与水蒸气.

## 2 实验

结合上面的推理, 测量了含有单一惰性气体的气泡在不同超声压强下的发光强度, 并对不同惰性气体(Kr, Ar 和 He)气泡的声致发光阈值进行比较, 以此来分析声致发光的机制. 实验装置如图 1 所示:其中超声的产生装置包括信号发生器(AFG320, SONY, Japan)、功率放大器(ENI Co. Ltd, 2100 L, 自动调节响应频率)和换能器(100 kHz, 5 cm in diameter, Meza Guangzhou, China). 换能器贴在盛满水的密闭的圆形玻璃容器上, 水的温度由循环水系统稳定在 25 , 信号发生器产生的 100 kHz 的正弦信号经过功率放大器放大后作用到换能器上, 换能器发生共振, 发出频率为 100 kHz 的超声波, 在水中形成一个超声场. 气泡在该超声场的作用下发生非线性振荡, 在爆破的瞬间产生发光. 声致发光的探测装置是一套适合弱光拍摄的 ICCD 成像系统, 该系统的核心部件是美国 Princeton 公司生产的 CCD(ICCD-576-s/1, Princeton Instruments, USA), 声致发光图像经 ICCD 系统采集后传到计算机, 用 WINVIEW 软件处理即可得到气泡的发光强度. 发光气泡附近的声压由水听器(HPM1/1, Precision Acoustics Ltd)测量.

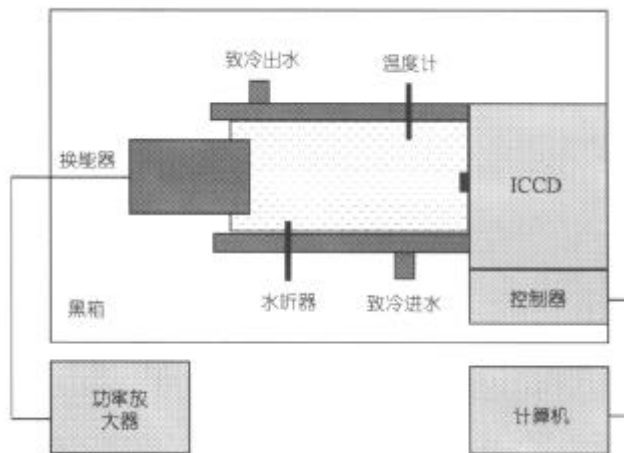


图 1 实验装置

实验通过测量不同超声压强下气泡的发光强度来确定气泡声致发光阈值的大小, 超声的压强通过改变信号发生器的输入来调节, 实验介质为 25 的去离子水, 为了得到不同惰性气体成分的气泡, 在压强为  $0.2 \times 10^5$  Pa, 温度为 25 条件下, 分别将 He, Ar 和 Kr 充入到去离子水中, 持续充气 15 min, 使产生的气泡里面只存在单一的惰性气体和水蒸气. 在超声的作用下, 水中的气泡开始周期性的振荡, 用 ICCD 成像系统记录声致发光的图像和强度(超声压强较小时气泡不发光, ICCD 记录的只是本底光强), 每次记录的时间为 5 s. 同时, 用水听器测量发光气泡附近超声压强的大小. 信号发生器的输入从 0 V 开始, 然后逐步改变信号发生器的输出, 每次升高 5 mV, 直至产生的超声能使气泡产生很强的发光. 这样就可得到一组不同超声强度下气泡的声致发光强度.

### 3 结果与讨论

图 2 是由实验得到的不同惰性气体气泡的声致发光强度随超声压强的变化曲线. 由该组曲线可知, 含有不同惰性气体的气泡都有一个阈值声压. 只有超声的压强超过阈值声压以后, 气泡才开始发光并且发光强度随着压强的增加而近似线性地增加. 不同的惰性气体对应不同的阈值声压, 从图中可以看出 He, Ar 和 Kr 气泡对应的阈值声压依次是:  $1.660 \times 10^5$  Pa,  $1.253 \times 10^5$  Pa 和  $1.117 \times 10^5$  Pa. 气泡开始发光后, 在同一声压条件下, Kr 气泡的发光强度明显强于 Ar 气泡或 He 气泡(在  $1.70 \times 10^5$  Pa 条件下, Kr, Ar, He 气泡的发光强度分别为 64500, 35000, 16000 光子数左右); 而当产生同一强度的发光时, Kr 气泡需要的超声压强比 Ar 气泡或 He 气泡小.

将含有单一的惰性气体的气泡对应的阈值声压和该惰性气体对应的物理参

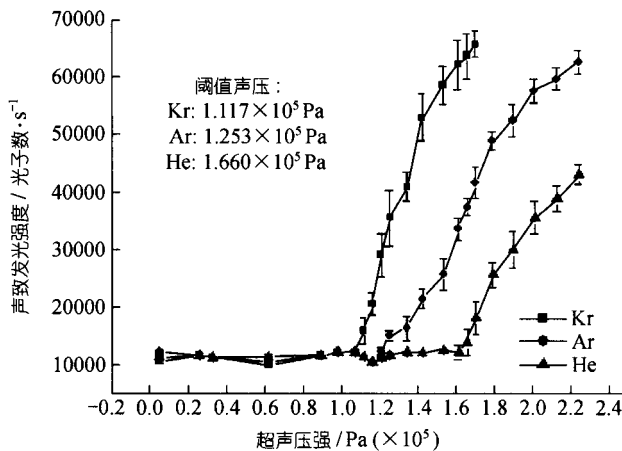


图 2 Kr, Ar 和 He 气泡的声致发光强度随超声强度的变化

数代入(1)~(4)式, 经过数值模拟, 即可得到该气泡的阈值温度. 在模拟时, 各个实验参数的取值依次为: 频率  $f=100$  kHz; 静态压强  $p_0=1.0 \times 10^5$  Pa; 液体密度  $\rho_l=1000$  kgm<sup>-3</sup>; 超声在液体中的速度  $c_l=1500$  ms<sup>-1</sup>; 表面张力  $s=0.07$  N·m<sup>-1</sup>; 粘滞系数  $h_l=0.006$  N·s m<sup>-2</sup>. 图3是 Ar 气泡在阈值声压条件下气泡的半径和气泡内的温度在一个振动周期内的变化图像. 由该图可知, 在阈值声压下, Ar 气泡在崩塌的瞬间(气泡半径由最大值猛地变化到最小值,  $R_{\max}/R_{\min} \approx 10$ )产生的温度能够达到 6000 K 左右. 分别对 He 气泡和 Kr 气泡进行同样的模拟, 即可得到一组含有不同惰性气体的气泡对应的阈值温度, 如表1所示. 虽然这些气泡因含有不同的惰性气体导致了阈值声压的不同, 但是, 这些气泡在阈值声压条件下的阈值温度几乎相同(6000 K 左右), 这说明含有不同惰性气体的气泡是在同一温度下开始发光的, 并且, 在这样低的温度下韧致辐射几乎不能发生<sup>[15]</sup>, 由此可以判断, 在阈值声压附近, 气泡的发光来自气泡中相同的成分-水蒸气. 可能的发光过程为, 气泡中的水蒸气分子在高温下发生非弹性碰撞, 被激发到不同的振动、转动能级或电离状态, 裂解成处于基态和不同激发态的氢原子和羟自由基, 处于基态的羟自由基通过粒子间碰撞被激发并放出光子. 声致发光光谱中波长在 310 nm 附近的主峰就是由这些光子形成的<sup>[16]</sup>. 不同激发态的氢原子和羟自由基再结合形成处于

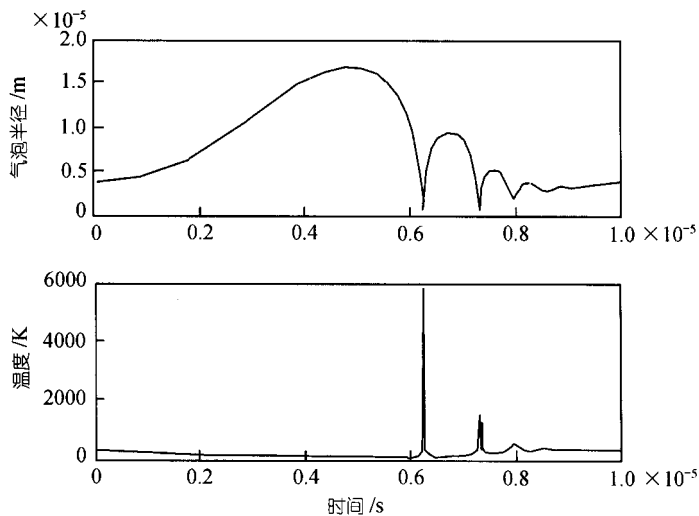


图3 Ar 气泡在阈值温度下的  $R-t$  及  $T-t$  关系曲线  
驱动超声的频率为 100 kHz

表1 阈值声压条件下, 不同惰性气体气泡的阈值温度

| 气体 | $u/\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $a/\mu\text{m}$ | $P/\text{Pa}(\times 10^5)$ | $T/\text{K}$ |
|----|-------------------------------------|-----------------|----------------------------|--------------|
| Kr | 0.058                               | 0.50            | 1.117                      | 5800         |
| Ar | 0.040                               | 0.34            | 1.253                      | 5700         |
| He | 0.004                               | 0.034           | 1.660                      | 6000         |

不同振动、转动能级的水分子, 这些水分子放出不同波长的光子, 形成声致发光中的连续谱. 这种发光机制属于分子辐射<sup>[16,17]</sup>.

在实验中, 如果增加超声的压强, 气泡的发光会迅速地增强. 当不同惰性气体的气泡产生相同强度的声致发光时, 所需的超声压强不同. 如图 2 所示, 当发光强度为 35000 光子数时, He, Ar 和 Kr 气泡所需的压强依次为,  $2.15 \times 10^5$  Pa,  $1.70 \times 10^5$  Pa 和  $1.22 \times 10^5$  Pa. 将这三种气泡所对应的声压代入(1)~(4)式进行数值模拟, 得到的气泡在破裂的瞬间产生的温度也不相同:  $T_{\text{He}} > T_{\text{Ar}} > T_{\text{Kr}}$ . 即, 随着惰性气体原子质量的降低, 气泡要产生相同的发光强度所需的温度逐渐升高. 分子辐射机制已经不能解释这种现象, 这种情况下, 气泡内的惰性气体参与了发光, 这种现象可以用韧致辐射解释<sup>[18, 19]</sup>. 根据韧致辐射理论, 气体在高温下(9000 K 左右)有一定的弱电离, 电离产生的电子与其附近的离子或中性原子碰撞放出光子. 声致发光的强度与气泡的电离度有关, 电离度越大, 发光越强. 气体的电离度不但与温度有关, 而且还与气体的电离能有<sup>[20]</sup>

$$a[T] = \left( \frac{2\delta m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/4} \left( \frac{2u_+}{nu_0} \right)^{1/2} \exp\left( -\frac{E_{\text{ion}}}{2k_B T} \right), \quad (5)$$

其中  $m_e$  表示电子质量;  $u_+$ ,  $u_0$  分别表示离子和中性原子的统计摩尔重量;  $E_{\text{ion}}$  表示气体电离能. 不同惰性气体的电离能不同, 随着惰性气体原子序数的降低, 气体的电离能逐渐增大. 例如,  $E_{\text{ion}}^{\text{He}} = 24.6\text{eV}$  而  $E_{\text{ion}}^{\text{Ar}} = 15.7\text{eV}$ . 所以, 根据(5)式, 要使不同的惰性气体具有相同的电离度, He 气泡所需的温度要大于 Kr 气泡所需的温度. 因此, He 气泡所需的声压大于 Kr 气泡所需的声压, 这与实验所得的结果一致.

气泡中的气体成分是影响发光机制的原因. 与 He 气泡相比, Kr 气泡之所以能够容易发生韧致辐射, 是因为 Kr 的原子质量较高, 因此具有较高的绝热指数和较低的热扩散系数, 导致气泡在爆破时能够产生极高的温度. 尽管水蒸气在裂解过程中消耗了一定的热量, 阻碍了气泡内温度的迅速升高, 但是气泡内的温度最终能够使气体电离, 发生韧致辐射. 如果气泡中含有大量的容易发生吸热化学反应的气体, 可能导致气泡不发光或只能产生分子辐射. 图 4 是分别含有两种实验气体的气泡的声致发光强度随超声压强的变化的曲线. 其中 a 组的气体是空气, b 组的气体是  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  的混合气体, 体积比是 1 : 1. 由该图可知, 含有空气的气泡在超声的作用下能够产生发光, 但是其发光阈值和 Kr 气泡或 Ar 气泡(图 2)相比要明显增加, 经过数值模拟, 气泡的阈值温度在 5500 K 左右. 在发光强度较强时(21000 光子数, 对应声压  $2.975 \times 10^5$  Pa)模拟所得的温度在 6900 K 左右. 由此可以推测, 气泡的发光主要是由分子辐射产生的. 而当气泡内的气体为  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  的混合气体时, 气泡几乎不发光. 产生这种现象的原因是这两种气泡内的气体主要

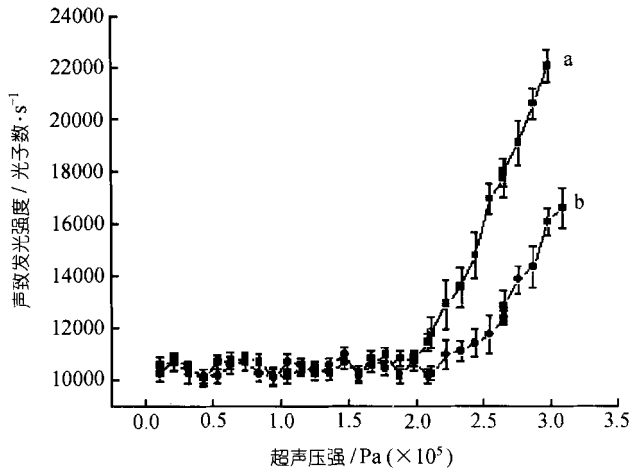


图 4 空气泡和含有  $N_2+O_2$  的混合气体气泡的声致发光强度随超声压强的变化

是双原子气体  $N_2$  和  $O_2$ , 容易发生吸热的化学反应:  $N_2+O \rightarrow NO+N$ ,  $N_2+O_2 \rightarrow 2NO$ , 需要的能量分别为 3.27 eV 和 1.90 eV<sup>[4]</sup>. 气泡内的压缩气体聚集的热量主要用来发生这两种化学反应, 阻止了高温的产生.

因此, 利用含有不同气体的气泡的声致发光阈值声压可以判断气泡的声致发光机制, 根据实验和分析可知气泡的发光过程如下: 气泡在超声的作用下发生周期性的膨胀和压缩, 在声压的负半相, 气泡膨胀, 其半径逐渐变大, 气泡内的气体变化是一等温过程. 在声压的正半相, 气泡迅速被压缩, 气泡内的气体由等温过程转到绝热压缩过程, 温度迅速升高. 当温度升至 6000 K 左右时, 气泡内的水蒸气分子开始裂解产生羟基和氢原子, 羟基和氢原子通过粒子间的碰撞放出光子, 或者羟基和氢原子再结合产生处于不同振动、转动状态的水分子, 这些水分子退激发时放出光子, 这一过程是典型的分子辐射过程. 虽然水分子的裂解消耗了气泡内的热量, 阻碍了温度的迅速升高, 但是, 随着泡内气体的进一步被压缩, 气泡内温度的升高最终能够使惰性气体电离, 电离产生的电子与其附近的中性原子及离子再结合放出光子, 这一过程为韧致辐射. 所以气泡的声致发光过程是一个由分子辐射向韧致辐射变化的过程.

#### 4 结论

由实验得到了含有不同惰性气体的气泡的声致发光阈值及不同声压条件下这些气泡的发光强度, 并根据实验数据对气泡内的温度进行了数值模拟, 以此来判断气泡的声致发光声致发光机制. 结果表明: 在阈值声压附近, 气泡的声致发光来自于水分子的辐射; 增加超声压强, 气泡的发光迅速增强, 发光主要来自于气体电离产生的韧致辐射. 气泡的整个发光过程是一个分子辐射向韧致辐射变

化的过程.

### 参 考 文 献

- 1 Crum L A. Sonoluminescence. *Phys Today*, 1994, 47 (9): 22 ~29
- 2 Gaitan D F, Crum L A, Church C C, et al. Sonoluminescence and bubble dynamics for a single, stable and light emission in single-bubble sonoluminescence. *J Acoust Soc Am*, 1992, 91: 3166 ~3183
- 3 Yasui K. Single-bubble sonoluminescence from noble gases. *Phys Rev E*, 2001, 63: 035301/1~ 4
- 4 Storey B D, Szeri A J. Argon rectification and the cause of light emission in single-bubble sonoluminescence. *Phys Rev Lett*, 2002, 88(7): 074301/1~3
- 5 Lohse D, Breener M P, Dupont T F, et al. Sonoluminescing air bubbles rectify argon. *Phys Rev Lett*, 1997, 78 (7): 1359~1362
- 6 Barber B P, Hiller R A, Lofstedt R, et al. Defining the unknowns of sonoluminescence. *Phys Rep*, 1997, 281: 65~143
- 7 Gompf B, Gunther R, Nick G, et al. Resolving sonoluminescence pulse width with time-correlated single photon counting. *Phys Rev Lett*, 1997, 79: 1405 ~1408
- 8 Hilgenfeldt S, Grossmann S, Lohse D. A simple explanation of light emission in sonoluminescence. *Nature (London)*, 1999, 398: 402~ 405
- 9 Moss W C, Young D A, Harte J A, et al. Computed optical emissions from a sonoluminescing bubble. *Phys Rev E*, 1999, 59: 2986~2992
- 10 Hilgenfeldt S, Grossmann S, Lohse D. Sonoluminescence light emission. *Phys Fluids*, 1999, 11: 1318 ~ 1330
- 11 Rayleigh L. On the pressure developed in a liquid during the collapse of a spherical bubble. *Phil Mag*, 1917, 34: 94 ~98
- 12 Plesset M S. The dynamics of cavitation bubbles. *J Appl Mech*, 1949, 16: 277 ~282
- 13 Prosperetti A. Thermal effects and damping mechanisms in the forced radial oscillations of gas bubbles in liquid. *J Acoust Soc Am*, 1977, 61: 17 ~27
- 14 Hirschfelder J O, Curtiss C F, Bird R B. *The Molecular Theory of Gases and Liquids*. 1 nd sd. New York: John Wiley and Sons, 1966. 583 ~ 602
- 15 Togel R, Hilgenfeldt S, Lohse D. Suppressing dissociation in sonoluminescing bubbles: the effect of excluded volume. *Phys Rev Lett*, 2002, 88 (3): 034301/1~ 4
- 16 Didenko Y T, Gordeychuk T V. Multibubble sonoluminescence spectra of water which resemble single-bubble sonoluminescence. *Phys Rev Lett*, 2000, 84 (24): 5640 ~5643
- 17 Yong J B, Nelson J A, Kang W. Line emission in single-bubble sonoluminescence. *Phys Rev Lett*, 2001, 86 (12): 2673~ 2676
- 18 Frommhold L. Electron-atom bremsstrahlung and the sonoluminescence of rare gas bubbles. *Phys Rev E*, 1998, 58 (2): 1899~1905
- 19 Hammer D, Frommhold L. Sonoluminescence: how bubbles glow. *J Mod Opt*, 2001, 48: 239 ~277
- 20 Zel'dovich Y B, Raizer Y P. *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*. 2 nd ed. New York: Dover, 2002. 89~96