声致发光中线状光谱的参数相关性

徐兴华 陈伟中* 梁 越 徐俊峰

(近代声学重点实验室, 南京大学声学研究所, 南京 210093. * 联系人, Email: wzchen@nju.edu.cn)

摘要 基于一系列声致发光光谱的测量, 研究了单泡声致发光和多泡声致发光的线状光谱的参数相关性, 探索声致发光中线状光谱的一般变化规律. 实验发现, 单泡声致发光的 OH^* 谱线、Na谱线以及稀有气体谱线等的相对强度均与声场的驱动声压以及溶液中的稀有气体含量相关. 驱动声压越小, 溶液中的稀有气体含量越高, 线状光谱在总光谱中所占比例就越大. 多泡声致发光中的线状光谱的参数相关性与单泡声致发光中的相同. 声致发光中出现线状光谱可能是泡内温度较低的体现. 单泡和多泡声致发光的光谱具有相同的特征, 以往实验中所表现出来的区别可能来自于两者泡内温度的不同.

关键词 声致发光 线状光谱 参数相关性 驱动声压 稀有气体

在超声的作用下, 液体中出现大量的空化泡, 这些空化泡在剧烈压缩时泡内产生高温高压, 会引起发光^[1,2], 这种现象称为多泡声致发光(multi-bubble sonoluminescence, MBSL). 1989年, Gaitan等人^[3]在除气水中实现了单个气泡在驻波声场波腹处的超声悬浮, 得到了稳定的、周期性的单泡声致发光(single bubble sonoluminescence, SBSL). 声致发光的光谱测量一直是研究声致发光课题的重要而有效的手段之一. 多数的研究认为SBSL和MBSL的光谱有本质的区别^[4]: 前者只有连续谱, 没有线状谱; 而后者除了连续谱, 还有特征谱线, 如 OH^* 谱线(310 nm)和Na谱线(589 nm, 假如液体中含有Na盐). 因此, 人们常以此区分这两种声致发光. 但最近的研究越来越多地表明两种光谱有趋同的可能. 2000年, Didenko等人^[5]发现在含有氙气(Xe)的MBSL中, 当声压强度很高时, OH^* 谱线会变得不明显, 与连续谱无法区分. Young等人^[6]在极暗的(dim, 光谱曝光时间长达5 d) SBSL中发现了 OH^* 谱线; Flannigan等人^[7]在85%硫酸溶液中观察到了移动的(moving)SBSL的氩(Ar)原子特征光谱.

遗憾的是, 不管是极暗的^[6], 还是移动的^[7]SBSL都有别于通常意义下的SBSL. 最近, 我们通过测量水中和浓硫酸中肉眼可见的、稳定的SBSL的光谱, 成功地观察到 OH^* 谱线、Na谱线(氯化钠水溶液中)和稀有气体谱线, 得出了SBSL和MBSL具有相

同光谱的结论¹⁾. 在实验中我们发现, 要得到这些线状光谱, 除了降低SBSL的亮度之外, 还必须在工作液体中溶入稀有气体. 可见, 声致发光线状谱相对于连续谱的强度紧密地联系着声场的驱动声压和溶液中的稀有气体含量. 本文测量了一系列不同声压下, 不同稀有气体含量的水和硫酸溶液中的SBSL光谱, 得到了线状光谱对声压和稀有气体含量的相关性. 同时, 我们还对MBSL光谱进行了测量和对比研究, 得到了类似的相关性.

1 线状光谱的测量

1.1 实验系统

SBSL的实验系统包括球形声谐振腔、超声驱动和光谱测量系统. 声谐振腔是一个开有石英窗的100 mL的球形玻璃烧瓶, 两侧对称粘贴了两对压电陶瓷超声换能器, 它的共振频率大约为25 kHz. 我们选择了3种液体作为产生SBSL的工作液体, 分别是去离子蒸馏水、氯化钠饱和水溶液及质量百分比为85%的硫酸水溶液. 溶入工作液体的稀有气体为氩气(Ar)或氪气(Kr). 超声驱动部分由Agilent 33250A产生超声信号, 再经过B&K 2713功率放大后驱动换能器工作, 具体细节请参阅文献^[8]. 光谱测量部分主要由一台Acton Research Spectra Pro 300i来完成.

水的MBSL的实验系统和SBSL的类似, 但MBSL不需要超声悬浮, 因此它的反应容器不需要和驱动

2007-01-31 收稿, 2007-05-15 接受

国家自然科学基金资助项目(批准号: 10434070)

1) Xu J F, Chen W Z, Xu X H, et al. Investigation on the compositions and their evolutions inside a sonoluminescing bubble by spectra. Phys Rev E (In press)

超声谐振,但它需要更强的驱动功率.因此,我们使用的是一个一端带有石英窗的耐高声压的不锈钢盒作为反应容器,超声驱动部分采用Ultrasonic VCX750 超声发生器,其频率为20 kHz,最大功率750 W.由于浓硫酸对金属具有严重的腐蚀性,不能在金属器皿中进行浓硫酸的实验.所幸的是,浓硫酸中的声致发光强度远高于水中声致发光^[2],所以可以在较低声场中进行浓硫酸的MBSL实验.我们仍利用SBSL实验系统中的声谐振腔实现浓硫酸的MBSL.

1.2 实验过程

进行声致发光实验,首先要制备工作液体.在密封状态下,将液体倒入一个烧瓶,用真空泵抽去空气,使溶液持续处于真空(负压)状态,以除去所含空气,然后再注入实验所需的稀有气体,并充分搅拌溶液使其溶入液体.水溶液的除气注气过程需要持续1 d左右,浓硫酸溶液的除气注气过程需要持续10 d左右.这样就得到溶解了设定的稀有气体含量的液体,当然具体液体制备时间与所需要的液体含气量有关.

在SBSL实验中,将已经制备好的液体小心倒入声谐振腔中,用适当频率和幅度的超声驱动谐振腔,形成稳定的驻波场.将连接了气囊的玻璃毛细管插入谐振腔溶液中,挤压气囊把空气注射进工作液体形成稳定的声致发光气泡.保持其他实验条件不变,在我们实验范围内,声场的驱动声压值与超声信号幅度成正比,因此,通过减小驱动超声信号的电压来降低驱动声压.

在水的MBSL实验中,将超声变幅杆插入容器的石英窗附近,加入一定功率的超声电压后,通过石英窗可以观察到MBSL的发光气泡.在85%硫酸溶液的MBSL实验中,将富含稀有气体的浓硫酸放入SBSL实验系统的声谐振腔中,调节超声强度,可以看到发光气泡由少变多,遍布整个谐振腔,而且这些气泡呈云雾状分布,亮度均匀(即没有个别气泡的亮度比其他气泡的明显强很多),这时就形成了MBSL现象.为确保MBSL的发光强度,溶液在除气充分后,保持的稀有气体注气分压为500 torr (1 torr = 133.322 Pa).

光谱仪的进光狭缝设为0.200 mm.光谱仪安装了3块光栅,观察OH^{*}谱线时使用闪耀在300 nm处的150线光栅,而观察Na谱线和稀有气体谱线时使

用闪耀在500 nm处的150线光栅.SBSL中气泡刚刚发光时有一段演化过程¹⁾,本文中的SBSL光谱都是在气泡发光稳定以后测量到的.所有的光谱都经标准灯进行过溶液和玻璃的吸收校正.

2 线状光谱的参数相关性

前面提到,我们已经在含有稀有气体的溶液中通过降低驱动声压的方法得到水中的OH^{*}谱线、氯化钠水溶液中的Na谱线以及85%硫酸溶液中的稀有气体谱线,同时也测量了MBSL的线状光谱.现在我们将进行线状光谱的参数相关性的研究.

2.1 与驱动声压的相关性

首先,我们在溶解了50 torr 氩气的水中得到一个稳定明亮的声致发光气泡,然后逐步降低超声信号的电压幅度,直到气泡的发光强度变得很微弱,但仍为肉眼可见.这样就得到一组水中不同驱动声压下的SBSL光谱.气泡发光强度最大时,光谱的曝光时间为1 min,气泡发光很微弱时,光谱的曝光时间为20 min.为了便于比较,我们将所测得的数据转化为单位时间内的能量分布,即光谱强度.并选取光谱强度最大的那条光谱曲线中的最大值作为1进行归一化,结果如图1.本文其他图中的光谱强度也进行了类似的处理.

图1 水中不同驱动声压下的SBSL光谱
a~e 曲线依次表示超声信号电压为508, 500, 496, 491和485 mV

从图1不难看出,当气泡驱动超声信号电压(声压)较高时,几乎不能辨别出线状谱,光谱中只有连续谱部分;当声压较低时,310 nm处出现谱峰,它是OH^{*}自由基的跃迁谱线.随着声压的下降,连续谱的

1) Xu J F, Chen W Z, Xu X H, et al. Investigation on the compositions and their evolutions inside a sonoluminescing bubble by spectra. Phys Rev E (In press)

强度也降低,但相对来说,OH^{*}谱线反而变得明显,线状谱在光谱中的比例相应增大.这表明光强较弱时,溶解了一定稀有气体的水中的SBSL光谱是由连续谱和OH^{*}特征谱线构成的.值得指出的是,Young等人^[6]在类似实验中的光谱曝光持续时间最长达 5 d,当气泡消失后需要不断再重新发泡,所以,OH^{*}谱线的来源变得可疑.而且长时间的曝光会在光谱中累积非常多的宇宙射线,对它们的识别和处理可能会引起偏差,影响数据的准确性.在使用相同型号光谱仪的情况下,我们的最长曝光时间只有 20 min,中间没有气泡消失和重新产生的过程,结果精确可信.

我们还在溶解了 50 torr 氙气的氯化钠水溶液中进行类似的实验,改变超声信号的幅度,得到一组 SBSL 光谱(图 2).随着气泡亮度的减弱,光谱的曝光时间分别为 5, 10 和 20 min.

当驱动声压较低时,589 nm处的Na原子发射谱线和OH^{*}谱线同时出现,随着声压的降低,连续谱强度下降,Na谱线变得明显.在与驱动声压的相关性上,Na谱线的特性与OH^{*}谱线的表现完全一致.过去没有观察到SBSL线状光谱^[4],可能的原因之一是为了得到明亮的发光气泡,并没有设法降低驱动声压.因此,我们的实验表明,要在SBSL光谱中发现OH^{*}谱线和Na谱线,需要把驱动声压降到足够低.

在浓硫酸中溶解 20 torr氙气,可以观察到SBSL的Kr原子特征谱线(图 3).这个结果类似于Flannigan等人^[7]观察到的Ar原子谱线,但本实验中得到的发光气泡是稳定悬浮的,而不是移动的.这说明气泡的运动不是SBSL中线状光谱产生的原因,对线状光谱也没有明显的影响.图 3 中还给出了不同驱动声压下

的稳定明亮的SBSL的氙气光谱,其与声压的相关性仍然是一样的,实验所用的光谱曝光时间都为 10 s.当然,我们也重复了文献^[7]的氙气实验,其声压相关性是一样的.

水中的MBSL光谱具有线状光谱成分,Didenko等人^[5]的实验已经验证了在溶解稀有气体的水中的MBSL光谱有OH^{*}谱线,而且随着声压的增大,谱线会变得模糊,与连续谱无法区分.而浓硫酸溶液中的MBSL还没有被报导过.我们进行了 85%硫酸溶液中的MBSL实验,并得到不同驱动声压下的光谱,如图 4. 光谱的曝光时间都为 1 s.

与溶解了氙气的浓硫酸中的 SBSL 光谱相似,随着驱动声压的降低,MBSL 光谱中的 Ar 特征谱线从连续谱中区分开来,变得很明显,在总光谱中所占的比例增大.

当 SBSL 的驱动声压较低时,光谱中除了连续谱

图 3 溶解氙气的浓硫酸中不同驱动声压下的 SBSL 光谱
a~d 曲线依次表示超声信号电压为 590, 578, 560 和 539 mV

图 2 氯化钠溶液中不同驱动声压下的 SBSL 光谱
a~c 曲线依次表示超声信号电压为 446, 440 和 432 mV

图 4 溶解氙气的浓硫酸中不同驱动声压下的 MBSL 光谱
a~c 曲线依次表示超声信号电压为 678, 654 和 622 mV

外还有OH*谱线和Na谱线等线状谱,而且在SBSL和MBSL的光谱中都观察到稀有气体谱线.分析图1~4中线状谱强度与驱动声压的相关性,发现满足共同的规律:随着驱动声压的降低,连续谱强度减弱,线状谱逐渐明显,在光谱中的相对比例增大.这也与Young等人^[6]和Flannigan等人^[7,9]的研究一致.驱动声压反应了超声波传递给气泡的能量,声压降低,将导致气泡内温度的降低.因此,我们推论声致发光中线状光谱的出现是气泡内温度较低的体现.比较单泡和多泡声致发光的光谱和驱动条件,也可以得到上述推论.虽然一般情况下SBSL所需要的驱动功率比MBSL的小,但SBSL来自于球形驻波场的单一气泡,系统Q值很大;而MBSL来自于非谐振系统的云雾状气泡群.论单个气泡从声场中获得的能量,SBSL气泡远大于MBSL气泡.而实验结果是,MBSL较容易观察到线状光谱,SBSL只有在足够低的驱动条件下才能观察到线状光谱^[6,7].可见,线状光谱是低温的结果.观察到SBSL的各种线状谱后,两种声致发光在光谱结构上不再存在差异,都由连续谱和线状谱组成.历史上,MBSL既有连续谱还有线状谱,而SBSL没有线状谱,可能只是由于两者泡内温度的不同.

2.2 与溶液中的稀有气体含量的相关性

目前为止,声致发光中绝大多数线状光谱都是在含有稀有气体的溶液中发现的,稀有气体对于线状光谱的出现是非常重要的¹⁾.

首先研究SBSL溶液中稀有气体含量对于线状光谱的影响.在保持气泡的驱动声压(约为 1.165×10^5 Pa)和其他参数不改变的条件下,在水中溶解不同量的氙气进行SBSL实验,液体制备时所加氙气的分压分别为50, 20, 10和5 torr.由于使用声压比较低,此时气泡发光强度比较弱,但仍肉眼可见.图5给出了一组溶解不同含量氙气的水中的SBSL光谱.光谱的曝光时间都为10 min.

从图5可以看到光谱中在310 nm处出现了OH*谱线.当水中氙气含量较低时,OH*谱线并不突出;随着氙气含量的提高,连续谱的强度有所增加,但OH*谱线强度急剧上升,使得它在总光谱中的比例显著增大.由于SBSL溶液中含气量过高,将会影响气

图5 水中溶解不同含量氙气的SBSL光谱
a~d曲线依次表示氙气含量为50, 20, 10和5 torr

泡的稳定性,甚至导致气泡不能稳定悬浮和发光,因此实验中不能溶解过多的稀有气体.在我们的实验里,最高氙气溶解分压是50 torr,此时SBSL光谱中的OH*谱线在整个光谱中非常突出.

在含有稀有气体的MBSL光谱中已经发现了OH*谱线^[4].我们研究溶液中稀有气体含量的变化对MBSL光谱的影响.由于MBSL不需要超声悬浮,可以尽可能多地溶入稀有气体,以提高线谱的比例.我们在水中分别溶解500, 300, 100, 50和20 torr的氙气,保持超声发生器的输出功率不变,得到一组不同氙气含量的MBSL光谱,如图6.光谱的曝光时间都为2 min.

与上述SBSL中的结果类似,随着水中氙气含量的增加,OH*谱线逐渐清晰,在总光谱中的比例相应

图6 水中溶解不同含量氙气的MBSL光谱
a~e曲线依次表示氙气含量为500, 300, 100, 50和20 torr

1) Xu J F, Chen W Z, Xu X H, et al. Investigation on the compositions and their evolutions inside a sonoluminescing bubble by spectra. Phys Rev E (In press)
<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2007-52-11-1237>

增大. 从图 6 可以看出, 要在 MBSL 中得到清晰的 OH^* 谱线, 水中须溶解不少于 100 torr 的氩气.

从以上实验可以看出, 要在 SBSL 和 MBSL 中明确显现线状光谱, 工作液体中溶入稀有气体是一个必要条件. 可见, 稀有气体对声致发光的影响不只是提高声致发光的强度, 它还影响声致发光的光谱结构. 在其他条件不变的情况下, 溶液中稀有气体的含量越高, 线状光谱在总光谱中的比例也越大.

3 结论

在声场中驱动声压较低, 且工作液体中溶解了一定量的稀有气体的情况下, 可以在稳定的肉眼可见的 SBSL 中观察到 OH^* 谱线、Na 谱线和稀有气体谱线. 线状光谱的强度与驱动声压和溶液中的稀有气体含量具有相关性. 降低驱动声压或者增加工作液体中稀有气体含量, 都使声致发光中的线状光谱变得明显, 线状光谱在总光谱中的相对强度都得到提升. MBSL 不仅在光谱本身和 SBSL 中的相同, 其与驱动声压、稀有气体含量的相关性也是一致的.

从驱动声压相关性来看, 我们可以这样推测: 声致发光中气泡内部温度较低有利于线状光谱的出现. 这样, 我们就可以理解具有更高能量的 SBSL 中线状光谱不易观察, 而 MBSL 中的线状光谱早就被报道的事实. 过去认为的 MBSL 和 SBSL 的光谱区别可能是由于泡内温度的不同. 从稀有气体含量的相关性来看, 同样的条件下, 液体中稀有气体有利于发射线状声致发光光谱. 稀有气体和活性气体不同的是, 它

不参与气泡内的化学反应, 也不产生气液相变^[10]. 然而, 这些稀有气体的特性都是有利于声致发光气泡内部能量提升的. 这似乎和声压相关性得出的低温发射线状光谱的推测不一致. 可见, 稀有气体在声致发光中起着极其重要的作用, 但它的作用机理还有待于进一步的探讨.

参 考 文 献

- 1 Walton A J, Reynolds G T. Sonoluminescence. *Adv Phys*, 1984, 33: 595—660[DOI]
- 2 Crum L A. Sonoluminescence. *Phys Today*, 1994, 47(9): 22—26
- 3 Gaitan D F, Crum L A, Roy R A, et al. Sonoluminescence and bubble dynamics for a single, stable, cavitation bubble. *J Acoust Soc Am*, 1992, 91: 3166—3183[DOI]
- 4 Matula T J, Roy R A, Mourad P D, et al. Comparison of multibubble and single-bubble sonoluminescence spectra. *Phys Rev Lett*, 1995, 75(13): 2602—2605[DOI]
- 5 Didenko Y T, Gordeychuk T V. Multibubble sonoluminescence spectra of water which resemble single-bubble sonoluminescence. *Phys Rev Lett*, 2000, 84(24): 5460—5463
- 6 Young J B, Nelson J A, Kang W. Line emission in single-bubble sonoluminescence. *Phys Rev Lett*, 2001, 86(12): 2673—2676[DOI]
- 7 Flannigan D J, Suslick K S. Plasma formation and temperature measurement during single-bubble cavitation. *Nature*, 2005, 434: 52—55[DOI]
- 8 刘亚楠, 陈伟中, 黄威, 等. 稳态声空化泡的高精度测量技术. *科学通报*, 2005, 50(22): 2458—2462
- 9 Flannigan D J, Hopkins S D, Camara C G, et al. Measurement of pressure and density inside a single sonoluminescing bubble. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 204301[DOI]
- 10 Lohse D, Brenner M P, Dupont T F, et al. Sonoluminescing air bubble rectify Argon. *Phys Rev Lett*, 1997, 78(7): 1359—1362[DOI]