

乙二醇溶液中圆锥泡声致发光的发光特性^{*}

何寿杰^{1)†} 哈 静²⁾ 张子生¹⁾ 赵增超¹⁾ 董丽芳¹⁾ 王 龙³⁾ 王志军¹⁾

1) 河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

2) 河北农业大学理学院, 保定 071001)

3) 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2006 年 8 月 19 日收到, 2006 年 9 月 13 日收到修改稿)

利用一种改进后的 U 形管圆锥泡声致发光装置, 研究了乙二醇溶液中圆锥泡声致发光的发光特性. 实验结果表明, 利用乙二醇溶液可以得到超强的单个发光脉冲, 其脉冲宽度可以达到 $150 \mu\text{s}$, 其值远远高于其他方式产生的声致发光的脉冲宽度. 测量得到的光谱为一从紫外到可见光波长范围的连续谱, 在 589 nm 附近叠加有钠的 $3P-3S$ 原子发射谱线. 在钠的原子发射谱线两侧测量得到了 Na-Ar 分子激发态跃迁形成的蓝卫星带, 并在声致发光实验中测得了 Na-Ar 的红卫星带以及钠的 $3S-4S$ 原子发射谱线.

关键词: 圆锥泡声致发光, 光脉冲, 光谱, 卫星带

PACC: 7860M

1. 引 言

声致发光原指用声学方法实现液体中气泡的发光现象, 也泛指用流体动力学和其他方法在液体中产生气泡的发光现象.

声致发光所表现出来的许多独特的性质(光脉冲极短的宽度和声场周期高度的同步性, 类黑体、韧致谱的连续光谱等等)使科学家对其产生了浓厚的兴趣. 从声致发光的提出到现在的 70 多年中, 科学家对这种现象进行了广泛的研究, 包括发光机理的研究, 发光光脉冲的测量以及光谱的测量等等, 取得了很大的进展^[1-4]. 但是通常利用超声激励的方法获得的声致发光光强太弱, 这就给实验的测量带来了困难. 于是人们提出了各种方法增强其发光强度, 其中圆锥泡声致发光已经证实可以产生较强的发光. Leighton 等人设计了 U 形管圆锥气泡发光装置^[5], 但是他们使用这种装置的研究兴趣在于观测管内气泡的运动状况、发光过程和液体中的压力变化, 而不是其发光特征.

我们在 Leighton 等人实验装置的基础上设计并建立了一套新的圆锥泡声致发光装置——U 形管圆

锥气泡发光装置. 利用这套装置以乙二醇溶液为液体介质测量得到了圆锥泡声致发光的发光脉冲和发光光谱.

2. U 形管圆锥泡声致发光实验装置

U 形管圆锥泡声致发光装置是在 Leighton 等人所设计的实验装置的基础上进行改进并建立起来的, 如图 1 所示.

装置的主体部分为一 U 形不锈钢弯管, 弯管的内径为 26 mm , 高 400 mm . 在管的右端接有一个高 50 mm 的圆锥, 并且使它的底部的内径和管的内径相同. 为了测量的需要, 在圆锥顶端开了一个直径为 1.5 mm 的圆孔. 然后一个金属盖通过与圆锥的螺纹连接把一块蓝宝石片压在圆锥端的小孔上面, 蓝宝石片与圆锥端之间通过一个真空 O 圈密封. 为了在测量光脉冲和光谱时插入光纤, 在金属盖中心打了一个直径 11 mm 的圆孔. 弯管的另一端与一个快速电磁放气阀相连接, 并且把电磁放气阀连接到一个气囊上. 气囊内充有一定压力的气体, 通常为 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的氩气. 具体的操作步骤参见文献 [6].

^{*} 国家自然科学基金(批准号:1993340041), 中国科学院院长基金(批准号:2002CCA03400)和河北大学校内青年基金(批准号:2005Q06)资助的课题.

[†] E-mail: heshouj@mail.hbu.edu.cn

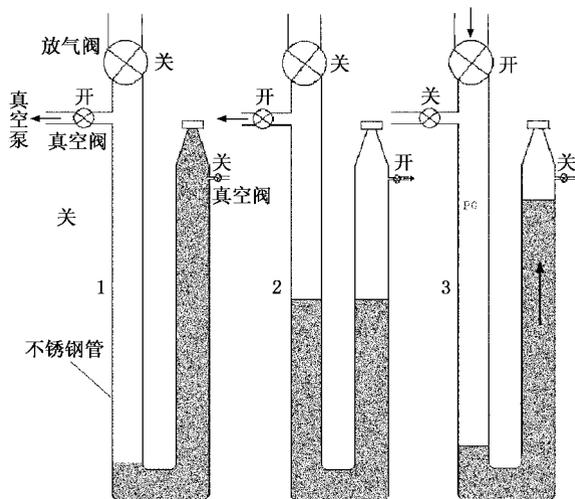


图 1 U 形管圆锥泡声致发光装置及其流程图

3. 结果与讨论

3.1. 光脉冲的测量

利用乙二醇溶液为液体介质得到了超强的发光脉冲,在日光灯开着的房间里,便可以通过圆锥端的小孔看到蓝白色或黄色的发光.我们利用光电倍增管和示波器测量得到了乙二醇溶液中的发光脉冲,如图 2 所示.

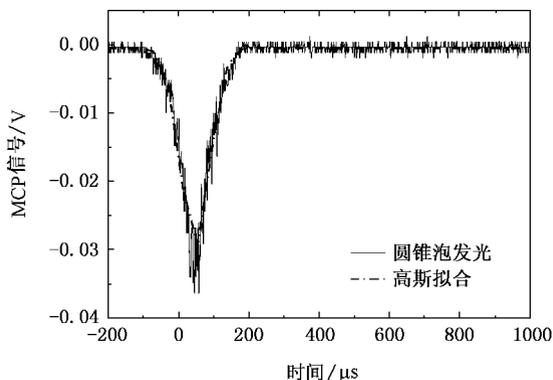


图 2 乙二醇溶液中的发光脉冲图

从图 2 可知,发光脉冲的半宽度大约为 $150 \mu\text{s}$,且脉冲形状非常好地符合高斯分布,即圆锥泡的发光时间是对称的,这与超声声致发光中测量得到的发光脉冲形状是一致的,但是比超声声致发光中光脉冲宽度要高很多.通常在超声单泡声致发光中脉冲宽度最多只是几百个皮秒^[7],而多泡声致发光中也只不过是几个纳秒^[8],我们的实验结果远远高于

这些已知的结果.

产生如此高的发光强度和脉冲宽度的光脉冲是由以下原因造成的.一方面,这种圆锥气泡的体积要比单泡声致发光中微米半径的气泡大得多,所以其中所含的发光物质就更多,这就为产生高强度和宽脉冲的光脉冲提供了可能.同时,圆锥气泡在塌陷过程中可以获得远远高于超声声致发光中气泡得到的能量.如果假定只有 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的氩气进入 U 形管,并且忽略重力等其他因素的影响,可以对气泡所能得到的流体所提供的能量作一个简单的估算,大约是 20 J .而超声声致发光的声场能量密度大约是 $17.3 \times 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ ^[11],气泡在 μm 的量级,因此可以得到的能量只有 $1.73 \times 10^{-7} \text{ J}$,远远小于圆锥泡获得的能量.

另外我们利用水进行了圆锥泡声致发光的实验研究^[6],结果表明利用乙二醇为溶液得到的发光强度远远高于水中的发光强度.对于两种溶液中的发光强度为何会有如此之大的区别,可以从下面进行解释.最近的一些考虑到了水蒸气影响的理论和实验研究表明,气泡内部水蒸气的含量对声致发光光强影响很大.Vuong 和 Szeri 在他们的理论模型中研究了高温下水的主要化学反应过程,指出水蒸气将会显著降低气泡内部温度^[9].在本实验中,水和乙二醇两种溶液,它们的蒸汽压有着很大的差别.在 294 K 的室温下,乙二醇的蒸汽压为 8 Pa ,而水的蒸汽压为 2300 Pa .在压缩过程中,气泡内的水蒸气含量要远多于乙二醇蒸气的量,因此,气泡在运动过程中会消耗更多的能量,使得压缩到最小时水中的气泡所能达到的温度远远低于乙二醇溶液中气泡的温度,最后转换成光能的能量就较少.因而,以乙二醇为液体介质得到的发光强度要高于以水为介质时得到的发光强度.

3.2. 光谱的测量

图 3(a)为初始气压为 1000 Pa 时测量得到的乙二醇溶液中的发光光谱图,图 3(b)为 589 nm 附近光谱的放大图.我们使用的光谱仪型号为 Acton Spectrapro 500I,实验中光谱仪所用的光栅为 300 线,对应于光谱范围为 350 nm .

如图中所示,发光光谱为一从紫外到可见光波长范围的连续光谱,在 589 nm 处叠加有 Na 的 $3\text{P}-3\text{S}$ 原子特征谱线和两个明显的谱带.尽管在实验中所用的液体是经过二次蒸馏的,并且所用的整个实验

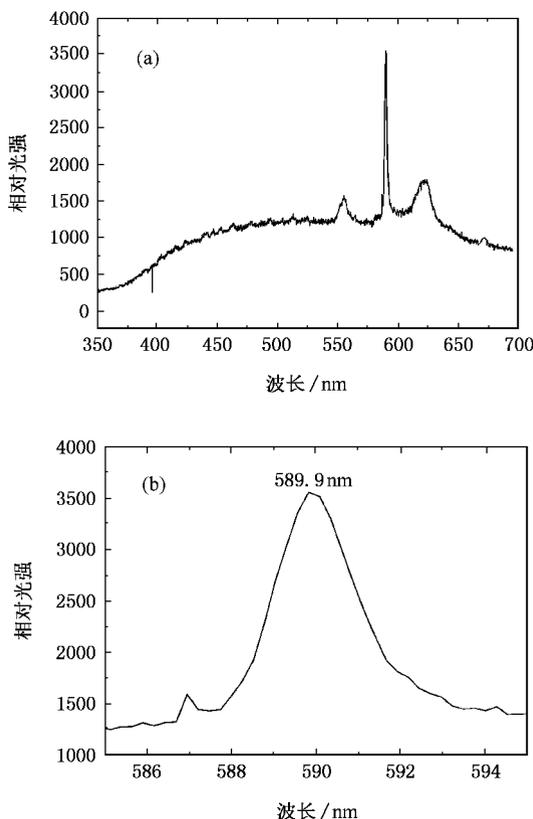


图3 (a)乙二醇溶液中的圆锥泡声致发光光谱图(初始气压为1000 Pa)(b)589 nm附近光谱的放大图

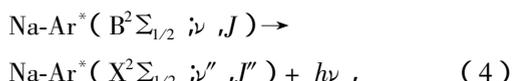
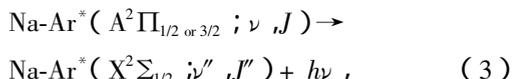
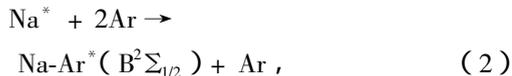
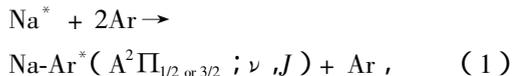
装置都是用洗液清洗过的,但是因为过滤蒸馏溶液的容器是玻璃制品,玻璃中含有的Na离子进入到溶液中,便造成了这样的结果.连续谱的强度最大值位于610 nm左右,而不是像其他声致发光光谱中的连续谱的峰值位于更短波长的位置^[3],这种现象是由于实验中圆锥泡内产生的塌陷温度比较低造成的.

从图3(a)和(b)可以看到,589 nm附近Na的原子特征谱线出现了明显的展宽,以至于两条特征谱线已经合并到一起而不能分辨出来;同时,谱线出现了红移,而且在它的两边555 nm和620 nm波长附近各有一个鼓包.根据其波长位置判断,位于555 nm附近的谱带是由于Na和惰性气体Ar形成的范德瓦尔斯分子——Na-Ar的激发态跃迁形成的,通常被称为蓝卫星带(blue satellite bands),而另外一边的620 nm处的宽峰,我们认为是在以前的声致发光研究中没有被测量得到过Na-Ar的红卫星带(Red satellite bands).

原子发射谱线的位移、展宽和卫星带的形成是因为其周围气体对该原子发射产生的影响不可忽

略,而与该原子发生反应所导致的^[10].在以前的实验中已经证明,范德瓦尔斯分子是这个过程中主要的发射物.范德瓦尔斯分子是指两个原子由于原子间力而结合在一起的分子.卫星带就是由处于激发态的范德瓦尔斯分子跃迁产生的光发射而形成的.原子发射谱线的展宽可以从压力展宽角度来解释.由能量-时间不确定法则 $\Delta E \times \Delta t \approx h/2$ 可知,粒子的寿命减小,则其跃迁能带宽度增加,因此对应的谱线宽度加宽.对于圆锥泡声致发光而言,其塌陷压力可以达到几MPa,其值远远高于 1×10^5 Pa.因此在有其他粒子存在的情况下,钠原子和其他粒子的碰撞频率很高,粒子寿命很短,从而使跃迁能带宽度增加,谱线展宽.

关于声致发光中'Na-Ar'范德瓦尔斯分子的发射机理,可以用下面几个反应方程来概括^[11]:



其中*代表处于激发态的粒子, ν, ν'', J 和 J'' 是指振动和转动量子数.(1)和(2)式为聚合反应,(3)和(4)式为产生光发射的反应.其中(3)式为A-X跃迁,产生向长波方向的原子发射谱线的展宽,(4)式为B-X跃迁,对应于Na的蓝卫星带的产生.

在声致发光实验中,关于钠的卫星带的实验研究已有几十年的历史. Sehgal等人实际上已经观察到了Na和K的蓝卫星带,但是比较微弱^[12]; Lepoint也观测到了Na的蓝卫星带.但是在声致发光实验中却并没有测量得到过明显的红卫星带^[13].为了进一步验证我们测量得到的位于620 nm波长附近的谱带(以下简称620 nm谱带)是否为红卫星带,我们进行了下面的实验.

Na原子和原子量比较大的气体结合形成的范德瓦尔斯分子可以产生卫星带,而和 H_2, O_2 和 N_2 等原子量较小的气体形成的范德瓦尔斯分子却不能产生卫星带^[10].所以可以利用氮气替代氩气进行实验,对620 nm带是否为红卫星带进行验证.我们检验的步骤是首先充入氩气测量其发光光谱,看是否

存在 620 nm 谱带,然后在相同的实验条件下,把氙气换成氮气,看 620 nm 谱带是否消失.如果消失则从一定程度上证明我们测到的为红卫星带;如果仍然存在,则说明这是其他原因造成的,而并非我们认为的红卫星带.

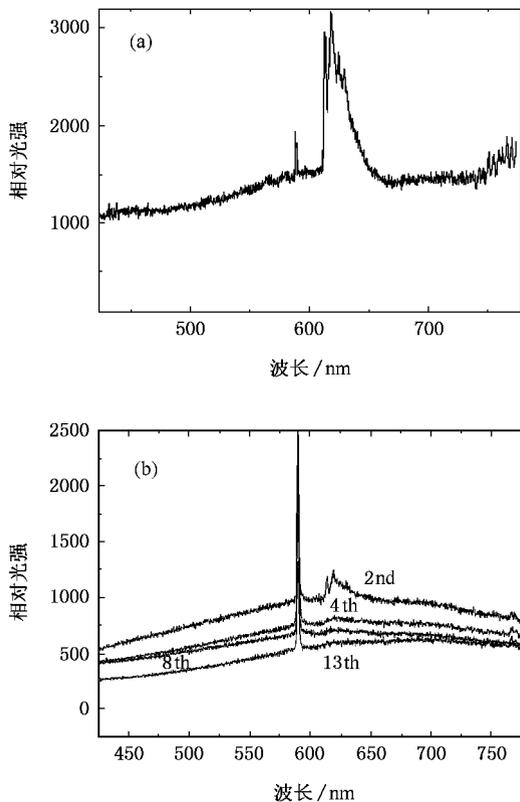


图 4 (a) 充入氙气时得到的圆锥泡发光光谱(初始气压为 1500 Pa) (b) 充入氮气后发光光谱随实验次数的变化图

图 4 是在初始气压为 1500 Pa 时测到的结果.我们发现当充入氙气时,可以形成很强的 620 nm 谱带,但是这时却看不到 555 nm 谱带的出现.另外发现,图 3 中光谱强度在短波方向先随波长增加,升高达到 610 nm 后随波长增加而降低,而图 4(a) 中的光谱强度始终向长波方向增强.这可能是由于初始气压较高,导致气泡塌缩时温度比初始气压为 1000 Pa 时要低所致.很显然,555 nm 谱带的形成需要较高温度,而 620 nm 温度较低,因而在较低的温度下 620 nm 谱带反而更强.

图 4(b) 是把氙气换做氮气后测得光谱随实验次数的变化图.我们发现,一方面随着实验次数的增加光谱强度不断地降低,这与以前的实验中的发现一致,即在冲入氮气的情况下发光强度远远不如氙气.另一方面 620 nm 谱带相对于连续谱的强度比随

着实验次数的增加逐渐降低,当进行几次发光实验以后,620 nm 谱带已经变得很不明显,例如第 13 次实验所得的光谱.这是由于当我们把氙气换做氮气后,液体中还残留有部分的氙气,所以在最初的几次实验中还可以观察到 620 nm 谱带.随着实验次数的增加,液体中氙气的含量会逐渐降低,因而形成的 Na-Ar 范德瓦尔斯分子也会逐渐减少,这就使造成 620 nm 谱带的光的发射变弱,致使 620 nm 谱带逐渐消失.进一步,我们在做了氮气的实验后,相同条件下,又换成了氙气,结果发现光谱强度明显的增强,620 nm 谱带又出现了,并且变得很明显,和图 4(a) 所示基本相同.加入氮气后 620 nm 谱带的消失,在一定程度上证明了我们对于 620 nm 谱带为红卫星带的推断是正确的.

上面的实验结果都是在没有加入钠的情况下得到的,当往溶液中加入 0.2 mmol 的 NaCl 和 KCl 时,测量得到了其发光光谱图,如图 5 所示.测量得到了 Na 的 589 nm 原子发射谱线以及它的蓝卫星带和红卫星带,同时在 771 nm 附近得到了 K 的 4P-4S 原子发射谱线和它的蓝卫星带,但是并没有测得 K 的红卫星带.另外在 819 nm 附近出现一谱峰,这是由 Na 原子的 3S-4S 跃迁所造成的,这条谱线也是在以前的声致发光文献中没有提到过的.

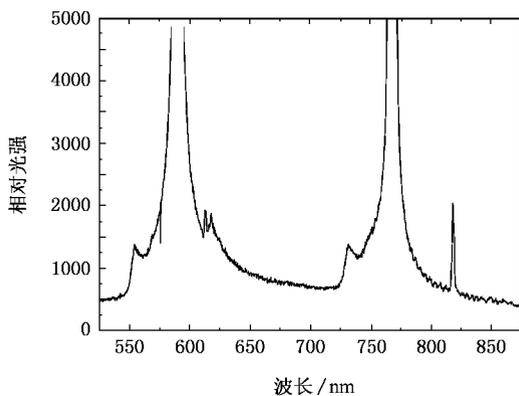


图 5 NaCl 和 KCl 溶液中圆锥泡发光光谱图

最后,我们对为何在本实验中会出现如此明显的 Na 红卫星带和蓝卫星带作一个简单的分析.理论和实验研究已经证明,金属原子发射谱线和相应的卫星带是非常接近的,对于 Na 而言只有 20 nm 左右.随着压力的增加,原子发射谱线会发生向长波方向的偏移和展宽,压力越大发生的偏移和展宽就越大.当压力达到一定程度时,由于原子谱线的红移和展宽就有可能把本来就不是很强的红卫星带淹没.

对于超声激励的声致发光而言,气泡内部的压力可以达到几百 MPa,因而原子谱线的红移和展宽是比较强的,从而测量得到的 Na 的红卫星带很难被分辨出来.而我们的实验得到的最后的塌陷温度,从光谱判断应该比利用超声激励得到的温度要低,压力也较低,因而 Na 的原子发射谱线产生的红移和展宽较小,不至于把红卫星带淹没.另一方面,在浓度不太高的情况下,金属原子发射谱线的光谱强度随着浓度的增加而增强.图 3 是 Na 离子浓度非常低的情况下测得的,而图 5 中 Na 离子的浓度相对图 3 中的浓度要高很多,此时得到的卫星带反而不如未加 NaCl 时明显.这也说明了,Na 离子浓度低,产生的发射谱线强度较低,发生的谱线展宽相对较小,浓度较高,产生强度较高,发生的谱线展宽相对较大,和卫星带产生了部分重叠,因而卫星带显得较弱.

4. 结 论

在 Leighton 等人的实验装置的基础上,改进并建立了一套 U 形管圆锥泡声致发光装置.利用这套装置,测量了乙二醇溶液中的圆锥泡发光的发光特性.实验结果表明,利用乙二醇溶液得到了很强的发光脉冲,其脉冲宽度可以达到 $150 \mu\text{s}$,其值远远高于其他方式产生的声致发光的脉冲宽度.测量得到的光谱为一从紫外到可见光波长范围的连续谱,589 nm 附近叠加有钠的 3P-3S 原子发射谱线.在钠的原子发射谱线两侧测量得到了 Na-Ar 的蓝卫星带,并首次在声致发光实验中测得了 Na-Ar 的红卫星带以及钠的 3S-4S 原子发射谱线.对于为何在本实验中会出现如此强的卫星带进行了简单的分析.

- [1] Barber B P , Putterman S J 1991 *Nature* **352** 318
- [2] Qian Z W , Xiao L , Guo L H 2004 *Chin. Phys.* **13** 1059
- [3] Matula T J , Roy R A , Mourad P D , McNamara W B , Suslick K S 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 2602
- [4] Hiller R , Putterman S J , K R Weninger 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 1090
- [5] Leighton T G , Ho W L , Flaxman R 1997 *Ultrasonics* . **35** 399
- [6] He S J , Chen Q D , Wang L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 977 (in Chinese)[何寿杰、陈岐岱、王 龙 2005 物理学报 **54** 977]
- [7] Gompf B , Gunther R , Nlick G , Pecha R , Eisenmenger W 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 1405
- [8] Wolfum B , Kurz T , Lindau O , Lauterborn W 2001 *Phys. Rev. E* **64** 46306
- [9] Vuong V Q , Szeri A J 1996 *Phys. Fluids* . **8** 2354
- [10] Chen S Y , Takeo M 1957 *Rev. Mod. Phys.* **29** 20
- [11] Carrington C G , Gallagher A 1974 *Phys. Rev. A* **10** 1464
- [12] Sehgal C , Steer R P , Sutherl R G , Verrall R E 1979 *J. Chem. Phys.* **70** 2242
- [13] Lepoint F M , Nicole V , Thierry L , Rudi A 2001 *Ultrasonics Sonochemistry* **8** 151

The optical properties of conical bubble sonoluminescence in glycol^{*}

He Shou-Jie^{1)†} Ha Jing²⁾ Zhang Zi-Sheng¹⁾ Zhao Zeng-Chao¹⁾
Dong Li-Fang¹⁾ Wang Long³⁾ Wang Zhi-Jun¹⁾

1) *College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China*

2) *Institute of Science, Hebei Agriculture University, Baoding 071001, China*

3) *Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

(Received 19 August 2006; revised manuscript received 13 September 2006)

Abstract

Using an improved conical bubble U tube, the optical properties of conical bubble sonoluminescence in glycol are measured. A strong single flash is observed and the width of light pulse reaches 150 μ s, which is much higher than that of the results obtained by other methods. The spectrum is a continuum ranging from ultraviolet to visible region, superposed with the spectral line of the 3P-3S transition of sodium around 589 nm. The blue satellite bands of Na-Ar has been measured on the sides of atomic spectral line; the red satellite band of Na-Ar and the 3S-4S atomic spectral line of Na are firstly measured in sonoluminescence.

Keywords : conical bubble sonoluminescence, light pulse, spectrum, satellite band

PACC : 7860M

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 1993340041), the State Key Development Program for Basic Research of China. (Grant No. 2002CCA03400), and the Science Foundation of Hebei University (Grant No. 2005Q06).

[†] E-mail : heshouj@mail.hbu.edu.cn