

有机溶液中圆锥泡声致发光^{*}

哈 静¹⁾ 何寿杰^{2)†} 段平光²⁾ 李 霞²⁾ 韩育宏²⁾ 王 龙²⁾

1) 河北农业大学理学院, 保定 071001)

2) 河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

(2008 年 5 月 28 日收到, 2008 年 7 月 9 日收到修改稿)

在 U 形管声致发光装置的基础上建立了一套新型的声致发光装置——直管圆锥泡声致发光装置. 利用此装置以有机溶液为液体介质得到了超强的发光脉冲并测量得到了其发光光谱. 结果表明发光光谱为一从紫外光至可见光波长范围的连续谱, 上面叠加有 C_2 的 $d^3\Pi_g \rightarrow d^3\Pi_u$ 跃迁形成的五个序列谱带, 分别对应于 $\Delta v = -2, \Delta v = -1, \Delta v = 0, \Delta v = 1$ 和 $\Delta v = 2$; 同时叠加有 CN 的 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 跃迁形成的 3 个序列谱带和 CH 的 $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ 跃迁谱带. 实验中测量得到了斯旺带光谱序列谱带清晰的振动结构, 在此基础上, 利用双原子分子光发射理论计算得到了 C_2 分子的振动温度为 5100 ± 200 K. 最后, 讨论了圆锥泡声致发光过程中的化学反应, 证明了有机溶液声致发光中化学发光的存在.

关键词: 声致发光, 光谱, 斯旺带, 振动温度

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^[1-3]. 声致发光源于气泡的空化效应, 在气泡的空化过程中可以释放出巨大的能量, 产生速度高达 110 m/s 的微射流, 具有强烈的冲击力. 空化气泡在爆炸的瞬间可以产生高达 5000 K 甚至 10000 K 以上和 100 MPa 以上的局部高温高压环境, 其加热和冷却速率超过 10^{10} K/s^[4]. 这些极端条件足以使有机物、无机物在空化气泡内发生剧烈的化学反应.

在本研究小组前期工作中, 建立了一套改进后的 U 形管圆锥气泡发光装置, 并利用乙二醇和 1,2-丙二醇溶液分别进行了声致发光的实验研究^[5-7]. 本文介绍了另一种改进后的圆锥泡发光装置——直管圆锥泡声致发光装置. 利用此装置以乙二醇、1,2-丙二醇和丙三醇等有机溶液为液体介质测量得到了发光光谱, 并利用测量得到的谱带计算得到了 C_2 分子的振动温度, 对于其发光机理进行了讨论.

2. 实验装置

图 1 是直管圆锥泡声致发光装置的示意图, 此装置与 U 形管相比最大的改进在于进一步增加了气体端的压缩空间, 这样可以使气泡得到更大的压缩比. 这套装置主要由两个不同内径的不锈钢管组成, 两管通过法兰密闭连接. 粗管内部注有 500 ml 左右的有机溶液(本文以乙二醇为例); 细管上部是一个半角为 30° 的中空圆锥体. 为了测量的需要, 在圆锥头的顶部开有一个直径为 1.5 mm 的圆孔, 被一个 15 mm 厚的蓝宝石窗口所封闭. 为了进气和抽气的需要, 在每一个管壁上各开有两个小孔, 每个孔上各安装一个电磁放气阀, 控制气体的进出. A, C 为进气孔, A 孔与一个和气囊相连接快速电磁放气阀相连接; B, D 为抽气孔, 抽气孔经一个电磁阀门和旋转式真空泵连接.

实验时, 首先通过 B, D 进行抽真空, 然后由 C 口注入少量氩气, 继续抽真空. 重复上面的步骤, 使管内实验气体尽量比较纯. 最后, 当管内的真空度达到要求时(初始气压 $P_0 = 100$ Pa), 关闭 B, C, D, 然后迅速打开左边的电磁放气阀 A, 使气囊内的氩

^{*} 国家自然科学基金(批准号 20273077)和河北大学校内青年基金(批准号 2005Q06)资助的课题.

[†] E-mail: heshoujie@mail.hbu.edu.cn

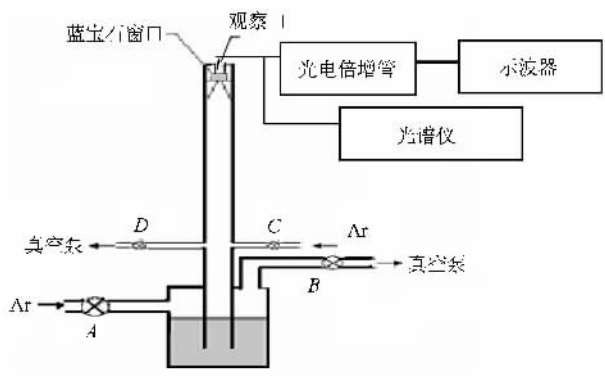


图1 直管圆锥泡声致发光实验装置(A, C为进气孔, B, D为抽气孔)

气迅速进入粗管,粗管内的压强迅速增大到一个大气压。由于粗细两管内巨大的压力差,粗管内液体在巨大的压力下加速运动进入细管,细管上部气体迅速被压缩进圆锥端,产生气泡的空化发光。气泡发光产生的光脉冲通过光纤被送到光谱仪(Acton Spectrapro 500I),测量其发光光谱。

3. 实验结果

3.1. 光谱的测量

利用此装置以乙二醇等有机溶液为液体介质进行了发光实验,结果表明利用乙二醇和1,2-丙二醇

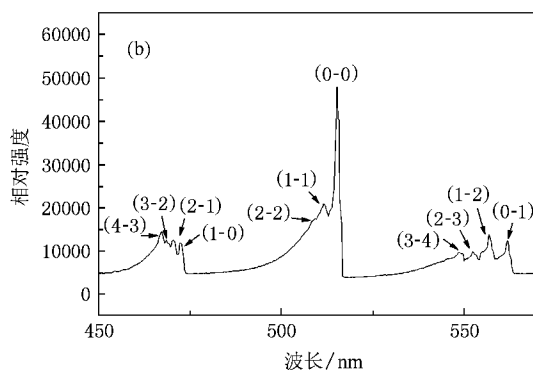
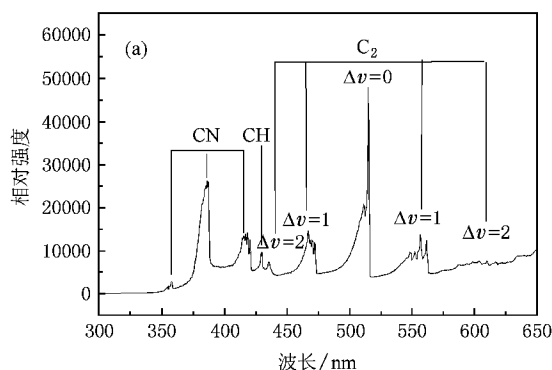


图2 乙二醇溶液中的圆锥泡声致发光光谱图(b)为局部放大图)

3.2. 振动温度的计算

高分辨率光谱的获得为计算 C_2 分子的振动温度提供了可能, C_2 分子不同能级振动跃迁的相对强度可用来估算振动温度。

可以得到超强的发光脉冲,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。

图2是利用直管圆锥泡声致发光装置,以乙二醇溶液为液体介质测量得到的发光光谱图。利用其他有机溶液进行实验时得到的发光光谱与图2类似。从图中可以看到,光谱为一从紫外到近红外波长范围的连续光谱,上面叠加有很强的谱带。其中峰值分别位于 618.8 nm, 563.5 nm, 516.5 nm, 473.8 nm 和 438.1 nm 的谱带为 C_2 的 $d^3\Pi_g \rightarrow d^3\Pi_u$ 跃迁形成的斯旺带的五个序列谱带,分别对应于 $\Delta v = -2$, $\Delta v = -1$, $\Delta v = 0$, $\Delta v = +1$, $\Delta v = +2$ 。其余四个谱带峰值在 359 nm, 388 nm 和 421 nm 处的谱带是由于 CN 的 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 跃迁形成的,峰值在 431 nm 处的谱带为 CH 的 $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ 跃迁形成的。图 2(b) 为(a)的局部放大图,分别对应于 $\Delta v = -1$, $\Delta v = 0$, $\Delta v = +1$ 序列的振动光谱。关于每一条谱线的跃迁归属($v' - v''$)已经在图中标明。

斯旺带在很多关于碳水化合物的实验中都已经观察到,比如火焰、光分解、等离子体和低压放电等实验^[8,9]。Suslick 等人^[10]在利用有机溶液进行的声致发光实验中也观察到了斯旺带,但是不如本实验中测量得到的谱带清晰。而且他们只给出了 $\Delta v = -1$ 序列的振动结构,其他序列的振动结构并没有得到。另外根据 Suslick 等人的解释, C_2 , CN 以及 CH 自由基光谱的获得证明了声致发光中化学发光的存在。

根据双原子分子理论,振动谱带的强度依赖于上态跃迁的粒子总数 $N_{v'}$ 和跃迁概率 $A_{v'v''}$ 。对分子谱线,可以写成

$$I_{v'v''} = h\nu_{v'v''} A_{v'v''} N_{v'} \quad (1)$$

其中 $v'v''$ 分别为上下态振动量子数, h 为普朗克常

数, c 为光速, $A_{v'v''}$ 为跃迁概率, $N_{v'}$ 为上态分子数.

对于一个双原子分子, 分子振动能级的振动能量公式为

$$E_{v'} = \omega_e \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots, \quad (2)$$

其中 ω_e , $\omega_e x_e$ 和 $\omega_e y_e$ 是一个电子能级的振动常数. 对 C_2 的 $d^3 \Pi_g$ 能级, $\omega_e = 1788.22 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e x_e = 16.44 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e y_e = -0.5067 \text{ cm}^{-1}$ ^[11], 在表 1 中给出了斯旺带的跃迁概率.

在局部热平衡的状态下, 上态粒子数分布 $N_{v'}$ 满足玻尔兹曼分布, 即

$$N_{v'} = N_0 e^{-E_{v'}/kT_v}. \quad (3)$$

综合(1)(2)(3)式, 可以得到

$$\ln B = C_0 - \frac{E_{v'}}{kT_v}, \quad (4)$$

这里 $B = \frac{I_{v'v''}}{v_{v'v''} A_{v'v''}}$, C_0 为常数. 从(2)–(4)式可以看出 $\ln B$ 随 $E_{v'}$ 线性变化, 其负斜率即为振动温度的倒数.

按照上面的理论选取图 2 斯旺带中最强的三个序列谱带 $\Delta v = 1$, $\Delta v = 0$ 和 $\Delta v = -1$ 计算振动温度. 图 3 为 $\ln B$ 与能量 $E_{v'}$ 之间的关系图. $I_{v'v''}$ 为图 2 中斯旺带序列谱带中各振动谱线的峰值相对强度, 对应的跃迁 $v' - v''$ 分别为 0—1, 1—2, 2—3, 3—4, 0—0, 1—1, 1—0, 2—1, 3—2. 振动跃迁概率系数如表 1 所示. 从图 3 可以得到直线拟合的负斜率为 -2.6567×10^{-4} , 因此分子的振动温度大约为 $5100 \pm 200 \text{ K}$. 由此可以判断, 气泡内的塌陷温度至少应该在 5100 K 左右, 比 U 形管得到的温度要高.

表 1 $C_2(d^3 \Pi_g \rightarrow d^3 \Pi_u)$ 跃迁概率^[12]

$v' \rightarrow v''$	$\lambda_{v'v''}/\text{nm}$	$A_{v'v''}$
0—1	563.5	0.244
1—2	558.5	0.470
2—3	554.1	0.497
3—4	550.2	0.802
0—0	516.5	1
1—1	512.9	0.520
1—0	473.7	0.358
2—1	471.5	0.525
3—2	469.7	0.718

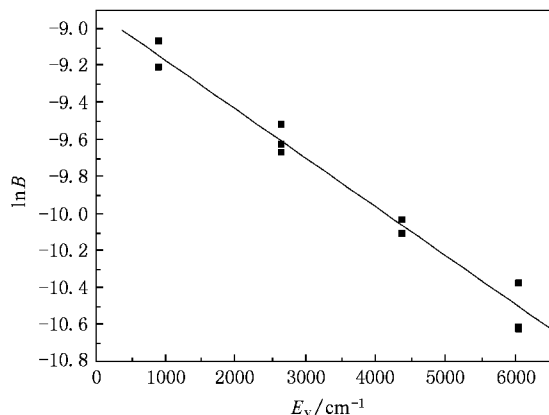
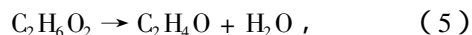


图 3 $\ln B$ 与 $E_{v'}$ 关系图(相应谱线相对光强取自图 2)

3.3. 气泡内部化学反应

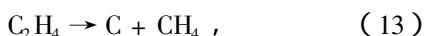
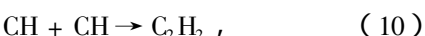
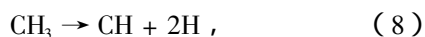
由上面对光谱的讨论可知, 气泡内部塌陷阶段应含有大量的 C_2 , CH 以及 CN 自由基分子. 根据 Suslick 等人的解释, C_2 , CN 以及 CH 自由基光谱的获得有力的证明了声致发光中化学发光的存在. 下面具体分析一下上述自由基的形成过程以及气泡内部所发生的化学反应.

在气泡的塌陷过程中, 随着气泡内部温度的迅速上升, 与气泡相接触的乙二醇溶液逐渐气化并进入气泡内部. 乙二醇在高温高压的环境下首先发生脱水反应生成环氧乙炔, 如下所示:

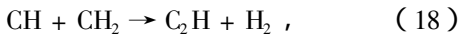
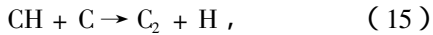


环氧乙炔可以进一步进行高温分解生成甲烷, 甲烷在高温高压下可以进一步裂解生成 CH_3 和 H 自由基, 同时可进一步裂解出 CH_2 和 CH 自由基, 因此有可能形成乙烷、乙炔、乙烯等碳氢化合物. 而这些碳氢化合物可以迅速地分解并进而形成 CH, CH_2 以及 C 等小分子. 另外, 甲烷也可能直接热分解形成 C.

主要包括的化学反应过程如下所示:

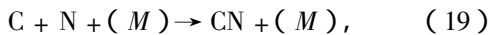


经过上面一系列的高温分解反应后产物中含有的 CH , CH_2 以及 C 等小分子自由基会进一步发生反应从而形成 C_2 ,



C_2 分子在剧烈的碰撞以及高温的环境下可以由基态被激发到激发态,进而跃迁至基态或低激发态发射出光子。

另外, CN 自由基的形成是由于 C 和气泡中含有少量的未排尽的氮气发生反应所致,可以通过下面的反应进行解释:



由于上面计算得到的分子振动温度大约为 5100 K,所以气泡内部足以满足上面所提到的化学

反应.由以上的讨论和测量得到的发光光谱可以有利的证明有机溶液声致发光中化学发光的存在.

4. 结 论

本文介绍了一种新型的声致发光装置——直管圆锥泡发光装置.利用这种装置研究了以乙二醇等有机溶液为液体介质时圆锥泡发光的发光光谱.测量得到了高分辨率的光谱,连续谱上叠加有清晰的谱带和谱线,其中包含斯旺带的五个明显的序列谱带, CN 的 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 跃迁形成的 3 个序列谱带,以及 CH 的 $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ 跃迁谱带.其中斯旺带的振动结构可以清晰的分辨出来.利用双原子分子光发射理论计算得到了 C_2 分子的振动温度大约为 $5100 \pm 200 \text{ K}$,并且分析了气泡内部化学反应过程.证明了有机溶液声致发光中化学发光的存在.本文对于有机溶液中声致发光的研究有一定的参考价值.

[1] Jeffrey A K, Robert E A 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 4991

[2] Chen Q D, Wang L 2004 *Chin. Phys.* **13** 564

[3] Su C K, Camara C, Kappus B, Putterman S J 2003 *Phys Fluids*. **15** 1457

[4] Pérez-Rodríguez J L, Wiewióra A, Drapala J *et al* 2006 *Ultrasonics Sonochemistry*. **13** 61

[5] Chen Q D, Fu L M, Ai X C, Zhang J P, Wang L 2004 *Phys. Rev. E* **70** 047301-1

[6] He S J, Chen Q D, Li X C *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 977 (in Chinese) [何寿杰、陈岐岱、李雪辰等 2005 物理学报 **54** 977]

[7] He S J, Ai X C, Dong L F *et al* 2006 *Chin. Phys.* **15** 1615

[8] Ferguson R E 1955 *J. Chem. Phys.* **23** 2085

[9] John H H, Michael L L, William A G 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 2247

[10] Flint E B, Suslick K S, 1989 *J. Am. Chem. Soc.* **111** 6987

[11] Huber K P 1979 *Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold)

[12] King R B 1948 *Astrophys.* **108** 429

Conical bubble sonoluminescence in organic solution^{*}

Ha Jing¹⁾ He Shou-Jie^{2)†} Duan Ping-Guang²⁾ Li Xia²⁾ Han Yu-Hong²⁾ Wang Long²⁾

¹⁾ *Institute of Science, Agricultural University of Hebei, Baoding 071001, China*

²⁾ *College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China*

(Received 28 May 2008 ; revised manuscript received 9 July 2008)

Abstract

Based on the U-tube, one new type of sonoluminescence apparatus—the conical bubble sonoluminescence straight tube has been set up. Using the apparatus, the ultrabright cavitation luminescence was obtained and the spectra were measured. Results show that the spectra consist in a broad background ranging from the ultraviolet region to the visible region, on which five clear sequences of Swan bands and three sequences of $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ transition of CN are superimposed. A band assigned to the $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ transition of CH has also been measured. Specially, the vibrational structures of Swan bands could be resolved clearly. In addition, the achieved molecular vibrational temperature is estimated to be about 5100 ± 200 K. Finally, the chemical reactions in the sonoluminescence are discussed, which shows the existence of chemiluminescence in sonoluminescence from organic solution.

Keywords : sonoluminescence, spectra, Swan band, vibrational temperature

PACC : 7860M

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China. (Grant No. 20273077), and the Science Foundation of Hebei University (Grant No. 2005Q06).

[†] E-mail : heshouj@mail.hbu.edu.cn