

稀土盐水溶液单泡声致发光中的特征光谱*

周超 陈伟中[†] 崔炜程

(南京大学声学研究所, 近代声学教育部重点实验室, 南京 210093)

(2012年11月1日收到; 2012年12月20日收到修改稿)

在溶有稀有气体的稀土盐氯化铯水溶液中进行了单泡声致发光光谱的研究. 在固定驱动超声频率、不同驱动声压下, 观察到了一系列 OH 自由基从第一激发态 $A^2\Sigma^+$ 到基态 $X^2\Pi$ 各振动能级跃迁所产生的谱线, 包括波长 307 nm 处的 (0, 0) 跃迁谱线, 335 nm 处的 (0, 1) 跃迁谱线以及 276 nm 处的 (1, 0) 跃迁谱线等. 实验结果表明较高的驱动声压有利于 276 nm 处谱线的产生, 而较低的驱动声压则有利于 307 与 335 nm 处谱线的产生. 通过定义线状光谱与连续谱的光强比, 定量地表征了线状光谱在总光谱中的相对强度, 并给出了驱动声压对各跃迁谱线光强比的影响.

关键词: 单泡声致发光, 驱动声压, 线状光谱, 光强比

PACS: 78.60.Mq, 43.25.+y

DOI: 10.7498/aps.62.087805

1 引言

在超声的作用下, 液体中出现大量的空化泡, 这些空化泡在剧烈塌缩时, 泡内产生高温高压, 会引起发光^[1,2], 这种现象称为声致发光 (sonoluminescence). 1990 年, Gaitan 等^[3] 在除气水中将单个气泡悬浮在驻波声场波腹处, 并实现了单个气泡的、稳定的、周期性的声致发光, 和以前的气泡群声致发光不同, 称之为单泡声致发光 (single bubble sonoluminescence, SBSL), 而气泡群的声致发光称之为多泡声致发光 (multi-bubble sonoluminescence, MBSL). 不管是多泡还是单泡声致发光, 光谱测量一直是研究这一课题的重要且有效的实验手段之一, 尤其是针对反映发光物质成分的线状光谱的观察, 比如, 连续谱背景上出现的 310 nm 附近的 OH 自由基的谱线等. Sehgal 等^[4] 在频率为 333 和 459 kHz 的超声作用下, 测量了 300—600 nm 波长范围内 MBSL 光谱, 观察到的连续谱他们认为是 H 原子和激发态的 OH 自由基联合激发, 以及水分子的退激发, 或 OH 自由基的激发跃迁 ($B^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$) 共同产生的. Gordeychuk 等^[5] 报道了用 863

kHz 的超声激励溶有稀有气体的水溶液中所产生的 MBSL 光谱. 他们指出 OH 激发跃迁 ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$) 的线谱最大值在 310 nm 处, 与溶入水中的稀有气体的种类无关. 但存在另一峰值与稀有气体的种类相关, 比如 Ar 在 268 nm 处, Kr 在 250 nm 处, Xe 在 242 nm 处. 他们认为这一线谱是由激发态的水分子与稀有气体结合的基团 ($H_2O \cdot M$)^{*} 的激发而产生. Lepnoit 等^[6] 用 20 kHz 的超声波在饱和了稀有气体 Ar, Kr 的水中, 测量到了高分辨率的 MBSL 光谱. 其中在 300—350 nm 波长范围内的光谱清晰地显示了饱和不同稀有气体情况下的 OH 自由基各振动能级跃迁之间的不同之处. Didenko 等^[7] 比较了频率 22 和 863 kHz 的超声波作用下饱和 Ar 气的水中 MBSL 光谱, 从中观察到 22 kHz 时只在 310 nm 处有明显的谱峰, 而 863 kHz 时还在 340 nm 处出现明显的谱峰, 同时在紫外区域 270 nm 处也产生了一谱峰. 最近, Pflieger 等^[8] 进一步报道了在 20, 200 和 607 kHz 频率下, 在溶解有稀有气体 (Ar, Kr 和 Xe) 的水溶液的 MBSL 光谱中, 对 OH 自由基各振动能级跃迁线谱进行了比较.

可见, 已有的关于 OH 自由基线状光谱的研究多注重于超声波的频率对 MBSL 光谱的影响. 2007

* 国家自然科学基金 (批准号: 11174145, 10974095) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: wzchen@nju.edu.cn

年,徐俊峰等^[9,10]在研究 SBSL 线状光谱和空化泡内成分的关系时,认为声压幅值对线谱清晰度有负的作用.我们测量了溶有稀有气体的纯水中相同频率、不同驱动声压超声波驱动下的 SBSL 光谱,观察到除了在 310 nm 附近有一明显的谱峰外,没有其他明显的 OH 自由基线状光谱.

我们知道,声致发光是将声能转化为光能的过程,普通电光源是将电能转化为光能,而稀土元素在电光源上有着极其重要的作用,加入了稀土元素的稀土卤化灯具有很高的发光效率.那么,加入稀土元素对声致发光是否也会有所改善呢?受此启发,我们拟在水中加入稀土盐,溶入稀有气体,进行 SBSL 的线光谱的研究.

本文测量了相同频率、不同声压幅度的超声波下溶有稀有气体 Ar 的稀土盐氯化铽水溶液的 SBSL 光谱,得到了驱动声压幅度对 SBSL 的 OH 自由基线状光谱的影响,观察到 OH 自由基各振动能级跃迁产生的线谱随驱动声压的渐变过程以及铽离子和 Ar 原子的特征谱线.

2 SBSL 光谱的实验测量

2.1 实验装置

SBSL 光谱测量的实验系统如图 1 所示,包括球形声谐振腔、超声驱动系统和光谱测量系统.声谐振腔是一个开有石英窗的 100 mL 的球形玻璃烧

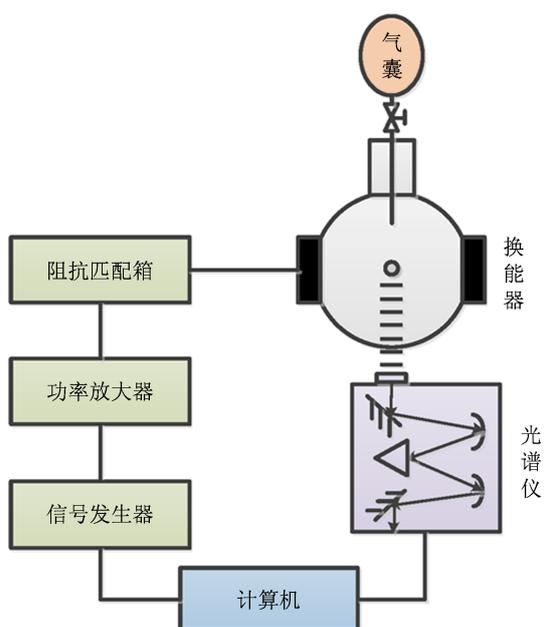


图 1 SBSL 光谱测量实验系统示意图

瓶,两侧对称地粘贴了两对压电陶瓷超声换能器.充满工作液体之后,该声谐振腔的共振频率大约为 25 kHz.溶入工作液体的稀有气体为氩气(Ar).超声驱动系统是由一台函数信号发生器 Agilent 33250A 产生超声频段电信号,经过 B&K 2713 功率放大器放大,再经过阻抗匹配器的匹配,驱动换能器产生超声波.光谱的拍摄主要由一台光谱仪(Acton Research Spectra Pro 300i)来完成.

2.2 光谱测量

我们选择了浓度为 4% 的氯化铽($TbCl_3$) 稀土盐水溶液为产生 SBSL 的工作液体.进行 SBSL 实验之前,需要对工作液体进行去气和溶气处理.具体是将 4% 浓度的氯化铽水溶液倒入一烧瓶密封,用真空泵抽去空气,保持溶液在真空(负压)状态,以除去其中所含的空气.然后,再注入 100 Torr (1 Torr = 133.322 Pa) 的稀有气体 Ar 进行充分搅拌混合,此除气溶气过程大约持续 24 h.最后,将已经制备好的工作液体小心倒入声谐振腔中.

在开始 SBSL 实验时,适当调节函数发生器的频率和幅度,使得产生的超声波在谐振腔中形成稳定的驻波场.将连接了气囊和玻璃毛细管的阀门开启,使气囊中的空气注入工作液体,形成一些小气泡.在声场作用下,最后会在超声驻波场的波腹处悬浮一稳定的微气泡.提高驱动声压,便形成稳定悬浮的单气泡声致发光,即 SBSL.在保持阻抗匹配状态和功率放大器增益不变的前提下,在我们的实验范围内,声场的驱动声压值与函数发生器输出(超声电信号)的幅度成正比.实验中我们通过减小或增大驱动超声电信号的电压幅度来降低或升高驱动声压幅度.同时,我们也用函数发生器的输出电压幅度表征驱动声压幅度.

气泡发出的光通过光谱仪的进光狭缝进入光谱仪,进光狭缝宽度被设置在 1 mm.宽的狭缝宽度可提高进光量,缩短曝光时间,提高实验速度,但会降低波长分辨率.我们的光谱仪安装了 3 块光栅,观察 OH 自由基谱线时使用闪耀在 300 nm 处的 150 线光栅,在观察 Tb^{3+} 及 Ar 原子谱线时使用闪耀在 500 nm 处的 150 线光栅.通过运行控制计算机中的 WINSPEC32 程序,可以实现对光谱仪的各种设置和操作.该软件可以设置光谱拍摄的曝光时间,设置范围在 0.1 s—1 h 之间;拍摄模式可设置为单张拍摄或者连续拍摄,我们采用的是连续拍摄三张取平均的拍摄模式.由于测量的声压范围比较大,

SBSL 的光强度动态范围也较大,因此,曝光时间是根据声致发光的光强分段设置,范围在 10—1200 s.

3 溶有氩气的氯化铯水溶液 SBSL 光谱

在本文的实验系统中,驱动超声的频率大约为 26.65 kHz,可以在溶有氩气的氯化铯水溶液中得到一个稳定明亮的声致发光气泡.然后,根据拍摄光谱的特征,设置光谱仪对 SBSL 光谱进行实验测量.除了常见的 SBSL 连续谱之外,还观察到 OH 自由基, Tb^{3+} 和 Ar 原子的各种特征谱线.

3.1 OH 自由基特征谱线

程序设定分光光栅为闪耀波长 300 nm 的 150 线光栅,并将中心波长设置在了 450 nm,观察到了氯化铯水溶液中 SBSL 的 OH 自由基特征谱线.选取了 250—380 nm 波长范围内氯化铯水溶液中稳定的 SBSL 光谱,其典型的光谱见图 2.在低声压时,可以清晰地看到在 276 nm 处存在一个谱峰,如图 2(a) 中字母 a 所指,这是来自 OH 自由基 $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(1, 0)$ 跃迁;在低声压时,276 nm 处谱峰已无法分辨,而在 307 和 335 nm 处,如图 2(b) 中字母 b 和 c 所指,出现两个谱峰,分别来自 OH 自由基 $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0, 0)$ 跃迁和 $(0, 1)$ 跃迁.因此在溶有氩气的氯化铯水溶液 SBSL 光谱中,一共可以观察到三条来自于 OH 自由基的振动能级跃迁光谱(见

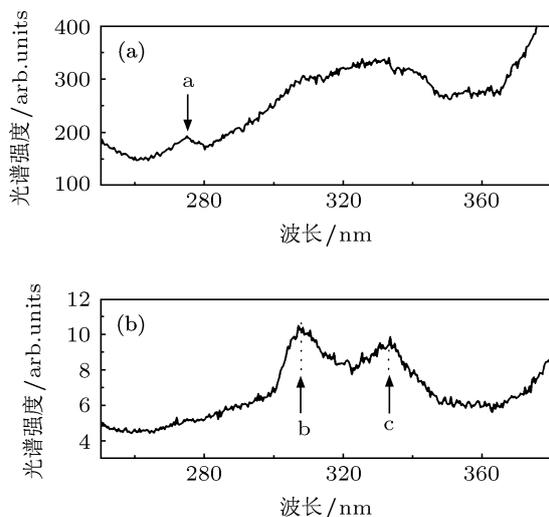


图 2 波长 250—380 nm 范围内典型的氯化铯水溶液中的 SBSL 光谱 (a) 对应的驱动声压为 620 mV; (b) 对应的驱动声压为 560 mV

表 1), 而 OH 自由基 $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(1, 1)$ 跃迁对应的 315 nm 附近的谱线在实验中遗憾地没有观察到.图 3 显示了 OH 自由基电子态和振动能级间的跃迁^[11], 图中对应地标出了从第一激发态到基态的各振动能级跃迁.

表 1 OH 自由基特征谱线

标记	跃迁	波长/nm
a	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(1, 0)$	约 280
b	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0, 0)$	约 310
c	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0, 1)$	约 340
—	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(1, 1)$	约 315

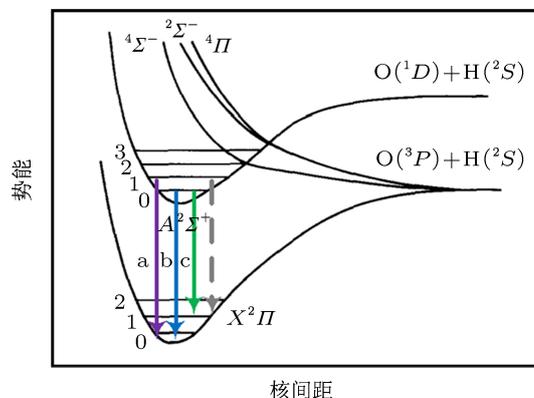


图 3 OH 自由基电子态和振动能级间的跃迁示意图

3.2 Tb^{3+} 特征谱线和 Ar 原子特征谱线

选择闪耀在 500 nm 处的 150 线光栅作为分光光栅,将中心波长设定在 550 nm,关注氯化铯水溶液中 SBSL 的 Tb^{3+} 特征谱线和 Ar 原子的特征谱线.图 4 显示了一幅波长 450—800 nm 范围内典型的氯化铯水溶液中稳定的 SBSL 光谱.图中字母 a, b, c, d 和 e 所标记的五条谱线分别来自 Tb^{3+} 的从 D 电子态到 F 电子态的振动能级跃迁^[12], 它们的特征见表 2. 字母 f 所标记的约 760 nm 处的谱线是 Ar 原子的特征谱线,来自 Ar 原子的振动能级跃迁^[13].

表 2 Tb^{3+} 特征谱线

标记	跃迁	波长/nm
a	$^5D_4 - ^7F_6$	485—500
b	$^5D_4 - ^7F_5$	540—555
c	$^5D_4 - ^7F_4$	580—590
d	$^5D_4 - ^7F_3$	615—625
e	$^5D_4 - ^7F_2$	645—655

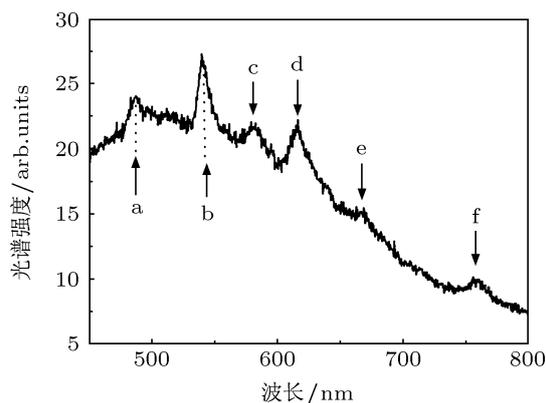


图4 波长450—800 nm范围内典型的氯化钠溶液中的SBSL光谱,该光谱测量驱动声压为555 mV

4 不同驱动声压下的OH自由基的特征谱线

由于我们感兴趣的是驱动声压幅度对OH自由基跃迁的各种线谱的影响,因此,使用闪耀波长300 nm的150线光栅.先将SBSL调节到最亮状态,保持其他条件不变的情况下,逐渐地减小函数发生器输出,使驱动超声声压逐渐降低,气泡的发光强度也随之逐渐降低,直到变得肉眼不可见.每次减少函数发生器的输出电压的步长是5或2.5 mV,前者用在强发光区间,后者用在弱发光区间.在气泡发光强度最大时,光谱曝光时间为10 s,而气泡发光很微弱时,光谱曝光时间增加到1200 s.为了便于比较,我们将所有的光谱强度都统一到10 s.最后,得到了一组波长范围250—380 nm内溶有氩气的氯化钠溶液中不同驱动声压幅度下的SBSL光谱(见图5).

从图5中可见,在300—350 nm波长范围内,当气泡驱动超声信号电压(声压)较高时,波长307与335 nm处两谱峰均不明显,甚至难以辨别;随着驱动声压的降低,两条线谱逐渐清晰,当驱动声压较低时,则能观察到两条清晰的线谱.当然,随着驱动声压的降低,两条线谱的强度也是下降的,但连续谱的强度下降得更快,因此307与335 nm处两条线谱对连续谱的相对强度是增大的,即线谱的清晰度增大.而在波长250—300 nm范围内,可以看到在波长276 nm处存在一清晰的谱线,但由于高驱动声压使得连续谱的光谱强度较大而显得该线谱并不十分明显.特别的是,276 nm处的线谱随驱动声压的变化趋势与307,335 nm处两线谱是相反的,当适当增大驱动声压较高时,才能观察到清晰的谱峰,随着驱动声压逐渐降低,谱峰的清晰度减弱至

无法辨别.

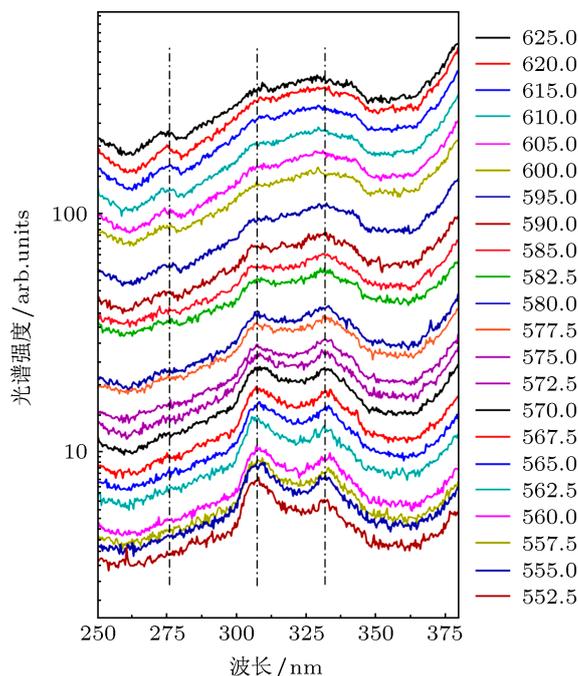


图5 波长250—380 nm范围内氯化钠溶液中不同驱动声压幅度下的SBSL光谱,图中数字指示对应的是超声信号电压幅度(mV),它们和驱动超声声压幅度成正比

为了定量描述线谱对连续谱的相对强度(清晰度),我们定义光强比 β ,以 β 的大小来表征线谱的清晰度,如下式所示:

$$\beta = \frac{I_{\text{line}}}{I_{\text{cw}}}, \quad (1)$$

式中 I_{line} 表示线状光谱所在波长处的光谱强度, I_{cw} 表示连续谱在该波长处的光谱强度. β 的值越大,表示线谱就越明显,清晰度就越高.连续谱在该波长处的光谱强度 I_{cw} 在光谱图中无法直接得到,我们去除掉光谱上的线状光谱,然后对去除段波长范围内的光谱进行插值,线状光谱所在波长处插值得到的光谱强度,将其定义为连续谱在该波长处的光谱强度 I_{cw} .图6显示了不同驱动声压幅度下波长276,307与335 nm处三条谱线的光强比 β .从图6中拟合的数据可以看出,对于307与335 nm处两条线谱都随声压下降清晰度增大,但两者之间也有区别,335 nm处的线谱在超声波信号电压下降到560 mV左右后清晰度有减小的趋势,相对而言较低的驱动声压更有利于307 nm处线谱的显现;对于276 nm处的线谱,随驱动声压变化趋势则与307,335 nm处的线谱相反,随着驱动声压下降清晰度减小,线谱逐渐变得不可分辨,较高的驱动声压更有利于276 nm处线谱的显现.

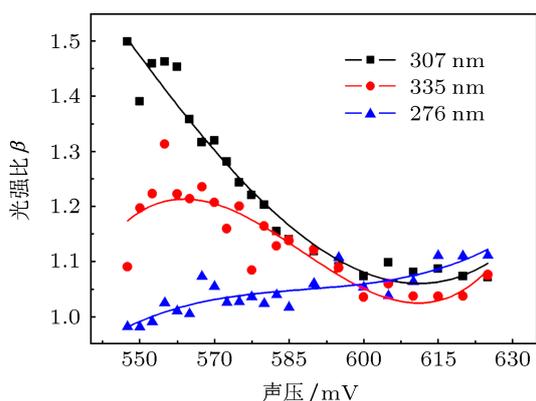


图6 不同驱动声压下波长 276, 307 与 335 nm 处线谱与对应的连续谱的光强比

5 结论

我们在溶有稀有气体的氯化铯水溶液中进行 SBSL 的光谱拍摄, 从中观察到了 OH 自由基、 Tb^{3+} 和 Ar 原子的各种特征谱线, 并特别关注了相同频率、不同驱动声压幅度下 OH 自由基从第一激发态 $A^2\Sigma^+$ 到基态 $X^2\Pi$ 的各振动能级跃迁的谱线的变化. 驱动声压幅度的大小对应了声场的能量的大小, 随着驱动声压的增加, 即给声场提供了更多的能量. 当 OH 自由基吸收了足够的能量受到激发, 然后由第一激发态跃迁回基态发出线状光谱. 由 OH 自由基的跃迁 ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$) 产生的线状光谱与驱动声压的参数相关性看出, OH 自由基由基态激发到 $A^2\Sigma^+(v' = 1)$ 振动态比激发到 $A^2\Sigma^+(v' = 0)$ 振动态所需的能量要多. 当驱动声压幅度较小时, 绝大多数的 OH 自由基吸

收能量由基态 $X^2\Pi(v'' = 0)$ 激发到 $A^2\Sigma^+(v' = 0)$ 态, 在光谱上表现为 (0, 0) 跃迁和 (0, 1) 跃迁产生的 307 和 335 nm 处的线状光谱很明显, 而且相对于 (0, 1) 跃迁, (0, 0) 跃迁更容易发生. 当驱动声压幅度较大时, OH 自由基从声场中吸收能量由基态 $X^2\Pi(v'' = 0)$ 激发到 $A^2\Sigma^+(v' = 1)$ 态, 则绝大多数激发态的 OH 自由基发生 (1, 0) 跃迁, 在光谱上表现为 276 nm 处的线状光谱明显; 或者也有可能发生 (1, 1) 跃迁, 但我们在实验中未观测到. 因此, OH 自由基从基态到激发态所需吸收能量的不同导致了不同驱动声压幅度下各跃迁线状光谱表现的不同. 在一般的情况下, 降低驱动声压是有利于线状光谱的产生 (比如 OH 自由基 (0, 0) 跃迁的 310 nm 处线谱), 因为驱动声压足够大时, 会将空化泡内原子或分子完全电离为等离子体而只产生连续谱. 但也有降低驱动声压不利于线状光谱产生的特殊情况 (比如 OH 自由基 (1, 0) 跃迁的 276 nm 处线谱), 当声场提供的能量满足不了空化泡内原子或分子的激发所需的能量时, 就需适当增大驱动声压来提供更多的能量使之达到激发态. 另外, 我们在溶有稀有气体的纯水中只能拍摄到 310 nm 左右的一条线状光谱, 但在稀土盐水溶液中却可以拍摄到多条明显的 OH 自由基振动能级跃迁的线状光谱. 稀土元素很可能对于声致发光有着相当的促进作用, 可能由于其原子半径大的原因在空化泡中扮演着像照明灯中的缓冲气体的角色, 调节着电子温度, 因此我们猜测声致发光的机制有可能与电灯的发光机制是一样的, 稀土元素的具体作用和声致发光的机制都有待于进一步的研究和验证.

- [1] Walton A J, Reynolds G T 1984 *Adv. Phys.* **33** 595
 [2] Crum L A 1994 *Phys. Today* **47** 22
 [3] Gaitan D F, Crum L A, Church C C, Roy R A 1992 *J. Acoust. Soc. Am.* **91** 3166
 [4] Sehgal C, Sutherland R G, Verrall R E 1980 *J. Phys. Chem.* **84** 388
 [5] Gordeychuk T V, Didenko Y T, Pugach S P 1996 *Acoust. Phys.* **42** 240
 [6] Lepoint T, Lepoint-Mullie F, Voglet N, Labouret S, Petrier C, Avni R, Luque J 2003 *Ultrason. Sonochem.* **10** 167
 [7] Didenko Y T, Gordeychuk T V 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 5640
 [8] Pflieger R, Brau H P, Nikitenko S I 2010 *Chem. Eur. J.* **16** 11801
 [9] Xu J F, Chen W Z, Xu X H, Liang Y, Huang W, Gao X X 2007 *Phys. Rev. E* **76** 026308
 [10] Xu X H, Chen W Z, Liang Y, Xu J F 2007 *Chin. Sci. Bull.* **52** 1237 (in Chinese) [徐兴华, 陈伟中, 梁越, 徐俊峰 2007 科学通报 **52** 1237]
 [11] German K R 1975 *J. Chem. Phys.* **63** 5252
 [12] Richardson F S 1982 *Chem. Rev.* **82** 541
 [13] Flannigan D J, Suslick K S 2005 *Nature* **434** 52

Characteristic spectra of single-bubble sonoluminescence in the rare-earth salt aqueous solutions*

Zhou Chao Chen Wei-Zhong[†] Cui Wei-Cheng

(Key Laboratory of Modern Acoustics of Ministry of Education, Institute of Acoustics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(Received 1 November 2012; revised manuscript received 20 December 2012)

Abstract

The single-bubble sonoluminescence spectra of the terbium chloride aqueous solutions dissolved with the noble gas Ar are studied in this paper. Under the condition of fixed driving ultrasonic frequency and different sound pressures, a series of line spectra is identified as emissions from the transitions of OH radical vibrational levels from the first excited state $A^2\Sigma^+$ to the ground state $X^2\Pi$, including (0, 0) transition at 307 nm, (0, 1) transition at 335 nm and (1, 0) transition at 276 nm and so on. The experimental results show that higher sound pressure is conducive to the appearance of the line spectrum at 276 nm while lower sound pressure is favorable for the appearance of the line spectra at 307 nm and 335 nm. The relative intensity of the line spectrum in the total spectrum is expressed quantitatively by defining an intensity ratio of the line spectrum to the continuous spectrum. In addition, the effects of the driving sound pressure on the intensity ratios of different line spectra are given.

Keywords: single-bubble sonoluminescence, driving sound pressure, line spectra, intensity ratio

PACS: 78.60.Mq, 43.25.+y

DOI: 10.7498/aps.62.087805

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11174145, 10974095).

[†] Corresponding author. E-mail: wzchen@nju.edu.cn