

圆锥气泡声致发光光脉冲和光谱*

何寿杰^{1,2)†} 陈岐岱²⁾ 李雪辰¹⁾ 艾希成³⁾ 张建平³⁾ 王 龙²⁾

¹⁾ 河北大学物理科学技术学院, 保定 071002)

²⁾ 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

³⁾ 中国科学院化学研究所, 北京 100080)

(2004 年 5 月 17 日收到, 2004 年 7 月 8 日收到修改稿)

对一种 U 形管圆锥气泡发光装置进行了改进, 使其发光效果更好, 利用光电倍增管和光谱仪得到了水中空气圆锥气泡的发光脉冲和发光光谱图. 得到的发光脉冲在几百个 ps 和几个 ns 之间不等, 在近红外波长范围内观测到了水分子振动能级的特征谱, 其连续谱发光强度随着波长的增加而升高. 另外还得到了在水中加入 NaCl 溶液的气泡发光光谱图.

关键词: 声致发光, 圆锥气泡, 光脉冲, 光谱

PACC: 7860M

1. 引 言

1990 年 Gaitan 等人发现了单泡声致发光现象^[1], 使人们重新对空化发光现象产生了浓厚的兴趣. 十几年来, 无论是单泡还是多泡声致发光, 人们都进行了大量的理论和实验的研究. 其中, 对光脉冲和发光光谱的研究又成为人们对声致发光现象研究的重点. 光脉冲和发光光谱这些外在的特征用来分析其内部发生的过程, 找出其发光机理. Barber 和 Putterman 等人测出了单泡声致发光的脉冲宽度为 50ps^[2]. Gompf 测得了光脉冲宽度为几百个 ps^[3]. Hiller 等人测得了水中单泡声致发光的光谱, 发现其为一连续光谱, 随波长的减小, 光强增加^[4-6]. 在此后的工作中人们利用不同的仪器在不同的条件下进行了大量的单泡和多泡声致发光光谱的实验测量^[7-10].

但是由于利用超声激励的方法得到的光强太弱, 光谱的研究受到了很大的限制. 于是采用了很多办法来增强发光强度. 其中, 惯性液柱方式可以产生较强的声致发光. 其原因一个是压缩气泡的液柱的能量远远高于通常声场的能量, 能够对气泡更好的压缩, 另外一个原因是由于初始气泡的体积比较大, 当被压缩时, 气泡压缩比可能较大. 然而, 在

1998 年以前的实验中, 人们只能通过改变液体的密度或改变液体成分来实现对液体惯性的控制, 操作复杂, 不容易控制. 1998 年, Leighton 等人设计了一种新的 U 形管圆锥气泡装置, 它通过开口端安装的阀门可以比较方便地控制气流的进入, 因而可以比较容易地控制圆锥气泡塌陷前期的运动^[11, 12]. 他们在实验中拍摄了气泡发光过程的图像, 经过分析发现气泡在圆锥端附近存在多次反弹, 并且利用光子计数的方式记录了光脉冲出现跟内部压力变化的相位关系, 而对于光谱的测量由于装置的局限未能得到.

我们的实验装置就是在 Leighton 等人设计的装置的基础之上进行了改进, 增强了其发光强度. 我们利用光电倍增管和光谱仪还得到了水中空气圆锥气泡声致发光的光脉冲图形和光谱图, 并对其进行了初步解释.

2. 实验装置

实验装置如图 1 所示. 装置的主体部分为一 U 形不锈钢弯管. 在弯管的右端接有一个圆锥, 其底部内径与弯管内径相同, 为了测量的需要, 在圆锥顶端开有一直径为 1.5mm 的圆孔. 一个用黄铜制作的金属盖通过与圆锥的螺纹连接把一片石英玻璃片压

* 国家自然科学基金(批准号: 19934001)和中国科学院院长基金(批准号: 2002CCA03400)资助的课题.

† E-mail: heshouj@iphy.ac.cn

在圆锥端的小孔上面,石英玻璃片与圆锥之间通过一个真空 O 圈密封.在金属盖上面打了一个 11mm 的圆孔,以测量光脉冲和光谱时插入光纤.弯管的另一端用螺纹与一个快速电磁阀(放气阀)连接,电磁阀连接到一个气囊上.气囊内充有一定压力的气体,通常为 10^5 Pa.

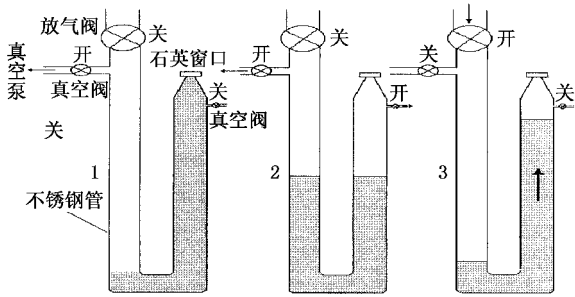


图 1 实验装置及流程图

实验开始前,关闭 U 形管两臂的真空阀.然后从 U 形管的顶部向管内充入一定量的水,水在注入前经过了蒸馏和除气.然后使水充满右边的圆锥.同时另一边的液面的高度尽可能低,只要避免气体进入右边的水柱即可,安上电磁放气阀并保持关闭密封.这时如图 1(a)所示,然后打开左边的真空阀,开始抽气,当气压减小到一定的程度,U 形管左右两臂之间的高度差开始降低,最后左右两端的液面高度差不多相同,如图 1(b)所示.然后打开右边的真空阀,注入一定量的空气,抽真空,然后注入空气再次抽真空,这样重复几次,使内部气体达到较高的纯度.当内部气体压力达到实验要求时($P = 1000$ Pa),关闭真空阀.然后迅速打开左边的电磁放气阀,使气囊内的气体迅速进入 U 形管左边,左臂的压强迅速增加到 P_0 ($P_0 = 10^5$ Pa),然后液柱在气体的压力下加速运动,右侧的气体得到迅速压缩,内部温度迅速上升,并发光.

我们这个装置与 Leighton 实验装置相比优点在于右侧气体压缩空间更大,因而气体可以得到更好的压缩比,从而发光更强.另外我们的装置主要部分用硬金属制成,抗冲击能力很强,不容易碎裂.

测光脉冲和光谱的装置如图 2 所示.金属盖端 11mm 的圆孔,恰好可以将外径 11mm 石英光纤固定在里面.主采集光纤是由直径约 $200\mu\text{m}$,700 根长 1.5m 的单模光纤绑在一起形成的直径为 6mm 的光纤束,光纤束的透光范围为 $250\text{nm}—1100\text{nm}$.在金属盖的外围打了 3 个小孔,放进三根直径为 1mm,长

为 1m 的光纤束采集光信号作为其他设备的同步触发信号.根据实验要求,气泡产生的光脉冲通过光纤被送到光电倍增管,光谱仪(另一根为测量时间分辨光谱时与条纹相机连接).延迟产生器 DG535 首先产生一个脉冲,打开放气阀,间隔一定时间后再给光谱仪一个开始采集的触发信号.

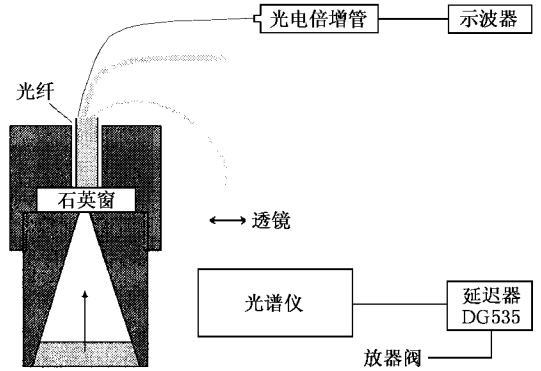


图 2 测试连接图

3. 实验结果与分析

3.1. 光脉冲图

实验中测量光脉冲的光电倍增管是 Hamamatsu Photonics 生产的微通道板光电倍增管 MCP-PMT (microchannel plate photomultiplier tube) R3809U-50.光电倍增管测得的信号输入到示波器上采集记录.示波器的带宽 500MHz,采样率 2.5Gs/s ,输入阻抗为 50Ω .

图 3 是在相同的实验条件下($P = 1000$ Pa)得到的水中空气圆锥泡 4 次实验的光脉冲图.

从图中可以看出,在相同的实验条件下,每次发光的光脉冲高度很不确定,变化很大.而且多数脉冲都是叠加在一起形成了光脉冲束.每次实验中得到的光脉冲束的数目也是不确定的,从一个到两个,三个或更多不等,其中除了(d)外,都是首先一个强的光脉冲束,然后出现几个小的脉冲束或不出现.全部光脉冲束出现在大约 100ns 之内,而且每个光脉冲束间隔时间不等.虽然多个脉冲叠加在一起,还是可以从最大的光脉冲处得到光脉冲宽度从几百个皮秒到 2—3ns 不等.这比现在人们所研究的超声致发光的几百个皮秒要宽.

每次发光中出现的是光脉冲束而不是单个光脉冲,可以认为这是由于多个气泡发光,而不是单气泡

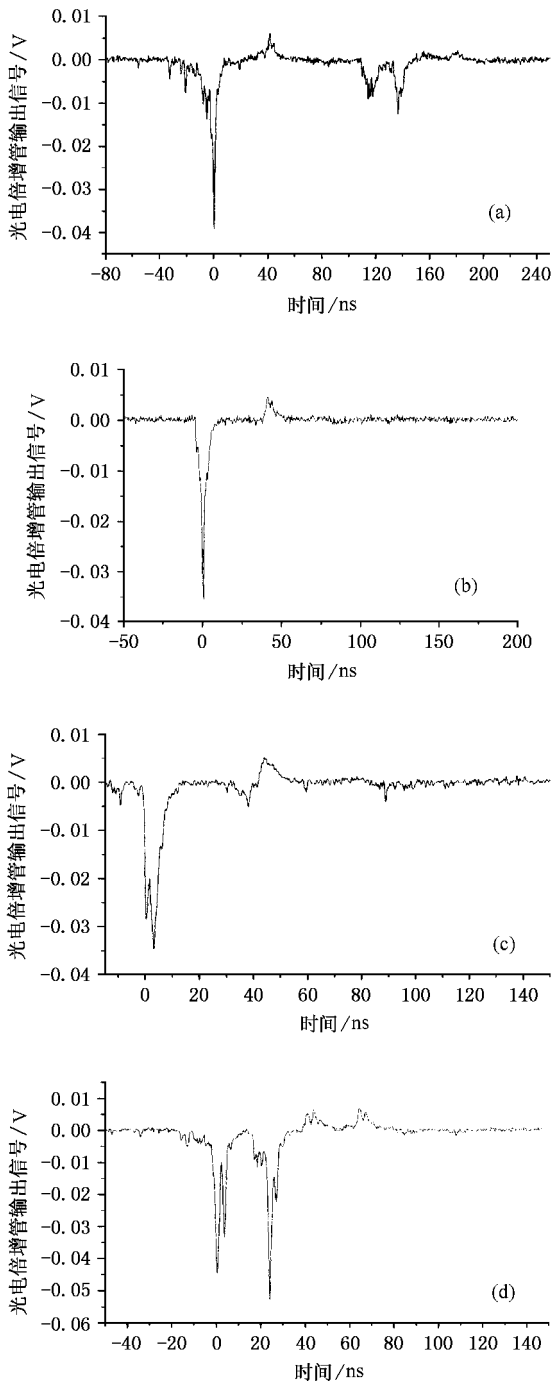


图3 光脉冲图

发光所致。由于气泡在发光时间和空间的不同,造成同一光脉冲束中不同光脉冲在时间上的差别。出现多个脉冲束可能是由于气泡的反弹。气泡第一次被水压压缩塌陷,由于此时水的压力很大,所以发光很强。气泡第一次发光后并不马上完全消失,而是碎裂成很多小气泡,由于气泡内的向外的气压压力,使碎裂的小气泡向圆锥孔的反方向反弹,形成气泡云。

同时,水也被巨大的冲击力反弹回管的右侧(至于反弹到多大的程度,因为管为不透明的,所以无法知道)。这些气泡云会进一步结合而形成气泡团,这时水会第二次撞击气泡团,但由于阻尼运动以及摩擦等原因,水的冲击力已大不如第一次,因而第二次的脉冲束高度比第一次小得多。如此反复,直到水不再流动为止。当然由于气泡只有在很大压力下才能发光,所以在经过一两次的反弹压缩发光后,即使再有水的压力,也不会发光了。这与 Leighton 在实验中所拍到的气泡发光的整个过程是相一致的^[11,12]。

但是,每次实验中产生的气泡的数目、大小、形状以及气泡所经历的反弹过程都有很强的随机性。这可能是造成每次发光光脉冲束数目和强度以及时间间隔不等的原因。图3(d)中出现的第二个脉冲束比较大也可能是这种随机性造成的。

3.2. 光谱图

图4是我们得到的水中空气圆锥泡的发光光谱图。通常在超声空化中观测到的水中声致发光光谱为从240nm一直扩展到红外区的连续光谱,且在310nm处出现峰值。但是对我们研究的圆锥泡来说,在700nm以下未观察到谱线的谱带。对于光谱图可以作如下分析。

可以看到发光光谱为一有谱峰连续谱。对于其中723nm、820nm、966nm附近的谱带,可以通过与发射谱相对应的水的吸收谱原理加以解释。因为对于同一种分子,它的发射谱带与吸收谱带应该是相对应的。

分子对于特定波长的光子的吸收使原子间的化学键的振动频率增加。在一级近似下,分子的振动行为为一简单的谐振行为,分子内部的能量变化都是量子化的。在简单的简谐振动模式下,吸收光的频率和分子键的振动频率是相同的。但是分子键的振动并不是简单的简谐振动。所以吸收带并不是唯一的,还存在许多弱的谱带,这些谱带相对应的频率为 ν_1, ν_2, \dots 。

在多原子或分子振动中,振动不只与每个原子有关。如果同时有两个或多个化学键同时发生变化,则新的化学键(定义为结合键)就会得到。如果非谐振和谐振之间的作用可以忽略,则结合键定义为

$$\nu = n_1\nu_1 + n_2\nu_2 + n_3\nu_3 + \dots$$

其中 ν_1, ν_2, \dots 为普通的振动频率, n_1, n_2, \dots 为比较

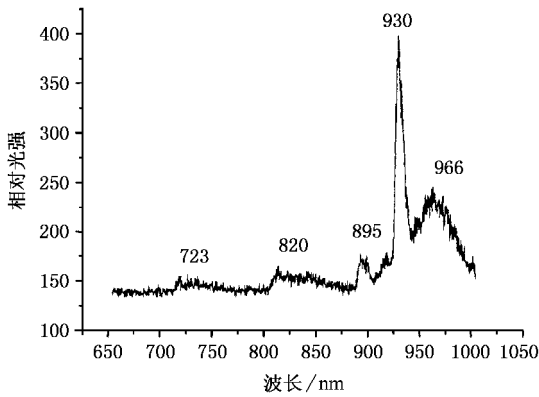


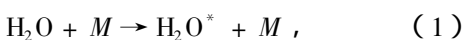
图4 水中圆锥气泡光谱图

小的正整数或零。

具体到水分子,它有三个普通的振动波数(振动频率),分别为水分子的对称伸缩振动波数($\nu_1 \approx 3420\text{cm}^{-1}$),弯曲振动模式波数($\nu_2 \approx 1610\text{cm}^{-1}$),反对称伸缩振动模式波数($\nu_3 \approx 3560\text{cm}^{-1}$)^[13,14]。这是水分子的最基本的3个振动模式,由于水分子间的相互作用或者与其他分子的作用,衍生出其他的振动谱带。对于700nm—1000nm之间的谱带的研究已经比较成熟。其中在723nm附近,人们测得一谱带为水分子在蒸汽状态时,分配模数为 $3\nu_1 + \nu_3$;在823nm附近测得谱带,分配模数为 $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$;在967nm附近测得谱带,分配模数为 $2\nu_1 + \nu_3$ ^[14]。我们得到的谱峰位置比文献中提到的略向短波方向移动,这可能是因为水分子的振动波数随着温度的增高会增加,即波长随着温度增加而减小^[14]。

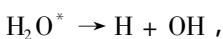
上面分析了水分子的吸收谱带的情况,很显然对应于吸收谱带,我们得到了在723nm,820nm,966nm附近的谱带,应解释为水分子的发射谱带。这也说明了实验中有大量的水分子进入气泡内,从而水分子在发光过程中起到了重要作用。

Didenko在解释水的连续光谱时认为由于非弹性碰撞会发生以下反应^[15]:



其中 M 为水分子或者是气体分子,*表示水分子的激发态。

(1)式中的状态是不稳定的,会继续发生反应



所以水中气泡的连续谱可以认为是由下面的反应所形成的准分子稳定的辐射造成的:



其中 $[\text{H-OH-M}]^*$ 表示复合分子的振动激发态。除了这些反应文献[15]还提出了大量的其他化学反应。所以可以认为895nm和930nm附近的谱峰有可能是气泡内发生了某些化学反应产生的新的分子的发射谱峰。

另外一个现象是一般的声致发光光谱光强在近红外部分是随着波长的增加而衰减,而本文得到的连续光谱却是随着波长的增加而增强。这说明了我们实验中所达到的温度应该低于超声激励产生的声致发光。

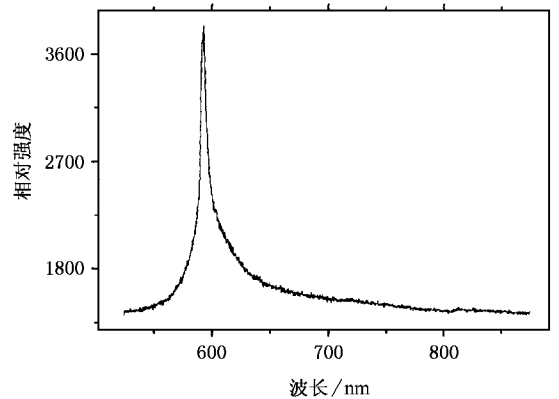


图5 NaCl溶液光谱图

另外,我们还测得了在加入1mol/L的NaCl的水溶液中得到的光谱,可以清楚地看到Na的589nm的 $3p \rightarrow 3s$ 的D线。从图中可以看到D线峰值向长波方向有一微小移动,峰值左右的谱线关于峰值也是不对称的。这种现象是由于其他中性粒子,特别是一些惰性气体分子,当达到足够大的密度以至于不可忽略时,跟Na原子碰撞造成的,它涉及到光吸收和再发射过程。这在以前的实验和理论中已经得到并加以了解^[16-18]。

4. 结 论

我们利用改进的U形管圆锥气泡发光装置,光电倍增管和光谱仪得到了水中空气泡的发光脉冲和发光光谱图。每次实验中得到的光脉冲束的数目及其发光时间间隔是不等的,这可能与存在气泡的反弹以及实验装置本身造成的发光无规律性有关。发光脉冲宽度从几百个ps到几个ns不等。在近红外波长范围得到了水分子的振动能级的特征谱线,并进行了认证。连续谱形状显示相应的气体温度较低。我们还测得了加入NaCl溶液后得到的Na原子

谱线.

实验室老师和同学的大力帮助,在此表示感谢.

实验得到了中科院化学所分子动态与稳态国家重点实

- [1] Gaitan D G and Crum L A 1990 *Fronties of Nolinear Acous* ,Proc. 12th *Int. Symp. on Nonlinear Acoustics*(NewYork :Elsevier) p459
Gaitan D G *et al* 1992 *J. Acoust. Soc. Am.* **91** 3166
- [2] Barber ,B P , Putterman S J and Weninger K R 1991 *Nature* (London) 352
- [3] Gompf B , Gunther R , Nick G , Pecha R and Eisenmenger W 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 1405
- [4] Hiller R ,Putterman S J and Barber B P 1992 *Phys. Rev. Lett.* **69** 1182
- [5] Hiller R ,Weninger K ,Putterman S J and Barber B P 1994 *Science* **266** 248
- [6] Hiller R A ,Putterman S J and Weninger K R 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 1090
- [7] Matula T J , Roy R A , Mourad P D and Suslick K S 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 2602
- [8] Chen W Z and Wei R J 1999 *Chin. Phys* **8** 255
- [9] Didenko Y T , McNamara W B and Suslick K S 2000 *Nature* (London) **407** 877
- [10] Lu M J , Chen W Z , Shen J H , Wang W J and Li S Q 2002 *Chinese Phys. Letter* **19** 864
- [11] Leighton T G ,Ho W L and Flaxman R 1997 *Ultrasonics* **35** 399
- [12] Leighton T G ,Cox B T and Phelps A D 2000 *J. Acoust. Soc. Am* **107**(1) 130
- [13] Ellis J W and Sorge B W 1934 *J. Chem. Phys* **2** 559
- [14] Hideo. Y , Brian F and Gilbert G 1964 *Journal of Molecular Spectroscopy* **14** 268
- [15] Didenko Y T and Pugach S P 1994 *J. Phys. Chem* **98** 9742
- [16] Francoise L M , Nicole V and Thierry L 2001 *Ultrasonics Sonochemistry* **8** 151
- [17] Chen S Y and Takeo M 1957 *Rev. Mod. Phys* **29** 20
- [18] Alkemade C T J , Hollander T and Snelleman W 1982 *Metals Vapours in Flames*(Pergamon , Oxford) 677

The light pulses and the spectra of conical bubbles sonoluminescence^{*}

He Shou-Jie^{1,2)} Chen Qi-Dai²⁾ Li Xue-Chen¹⁾ Ai Xi-Cheng³⁾ Zhang Jian-Ping³⁾ Wang Long²⁾

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

²⁾*Institute of Physies , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 ,China)*

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

(Received 17 May 2004 ; revised manuscript received 8 July 2004)

Abstract

Based on the original design of T.G. Leighton 's conical bubble U-tube ,an improved apparatus is set up. The light pulses and spectra of air bubbles in water are detected. Results show that the width of a light pulse ranges from a few of hundred picoseconds to a few nanoseconds. The vibrational spectra of water molecules in the near-infrared have been obtained ,and its intensity increases toward the infrared. The spectra of conical bubble in NaCl solution is also detected.

Keywords : sonoluminescence , conical bubble , light pulse , spectra

PACC : 7860M

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 19934001) , and the Ministry of Chinese Academy of Sciences , China (Grant No. 2002CCA03400).