



空化气泡发光机理

安宇*

清华大学物理系, 北京 100084

*E-mail: anyuw@mail.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2011-01-14; 接受日期: 2011-01-19

国家自然科学基金资助项目(批准号: 10974116)

摘要 介绍了单气泡声致发光现象的主要研究进展, 总结了理论计算研究结果. 通过求解流体力学方程组等比较完全的数值计算, 发现空化气泡发光机理就是高温、高压和高密度的气体发光, 因气泡达到的温度不同, 有时原子或分子线谱贡献占优势, 有时连续谱占主导. 通过研究单气泡形状不稳定性, 发现声压的非球对称微小偏离导致驱动声压上限.

关键词 声致发光, 高温气体发光, 气泡动力学, 流体力学, 冲击波

PACS: 43.35.Ei, 43.35.Hi, 47.70.Mc

1 引言

通常液体中总溶有少许气体, 强烈的声波或其他方式的剧烈流体运动会使液体中压强发生比较大的快速变化, 产生很多气泡, 气泡的剧烈运动引起所谓的空化效应. 由于空化过程过于复杂, 所以研究进展缓慢, 直到单气泡声致发光现象的发现和研^[1,2], 才逐渐对空化现象的本质有了真正的了解和认识. 最早的单气泡声致发光是在水中实现的. 把除气的过滤水装入百毫升量级的容器内, 加上强超声, 使一个微米大小的气泡陷在驻波速度节点. 这时气泡随声波脉动, 如果条件合适, 气泡会发光, 在黑暗的背景肉眼可以观察到一点光亮, 犹如夜空中的一颗星. 实验研究还揭示出很多奇特的现象^[3], 虽然让人感觉很困惑, 但此时人们已经认识到, 单气泡声致发光和多气泡空化现象的本质都是气泡运动.

气泡运动方程称为 RP 方程^[4]. 这是非线性方程, 只适用于气泡半径变化比较缓慢的情形. 实验观察到在负声压相气泡缓慢膨胀, 但在正声压相气泡剧烈塌缩, 压缩到最后瞬间发光, 然后迅速反弹, 还好这种剧烈运动过程很短. 研究初期的数值计算, 为了简便都忽略实际损耗过程, 因此远远高估了气泡内温度. 当时冲击波-高温-等离子体发光模型比较流行, 现在看来发光时气泡内更像是弱电离的环境^[5], 内部最高温度在万度量级. 这是足以引起气体化学反应的高温, 由此导致了惰性气体精馏的假设^[6], 就是气泡内高温引起惰性气体以外其他气体分子发生化学反应, 形成可溶性物质溶解到周围水中. 这个假设得到实验支持和证实. 也因此很快有了简单的理论解释发光机理^[7], 就是电子-原子韧致辐射、电子-离子韧致辐射和复合辐射, 粗看起来与实验符合很好. 但这个理论有两个缺陷: (i) 气泡模型使用了均匀近似, 就是假设气

引用格式: 安宇. 空化气泡发光机理. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2011, 41: 343-349

An Y. Mechanism of cavitation bubble luminescence (in Chinese). Sci Sin Phys Mech Astron, 2011, 41: 343-349, doi: 10.1360/132011-52

泡在随时间变化过程中, 气泡内气体压强、温度和密度在空间上总是均匀的; (ii) 假设气泡内只有惰性气体. 其实, 气泡在发光阶段, 不仅内部压强和温度有分布, 还应该另有水蒸汽存在^[8-10]. 水蒸汽在一个声波周期内可以不停的进出气泡, 毕竟气泡壁实际是水壁.

2 简化的气泡动力学模型和蒸汽效应

气泡内气体应满足的动力学方程实际就是气泡壁为边界的流体力学方程组, 对于惰性气体和蒸汽两种组分:

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} [r^2 (\rho_1 v + J_1)] = 0, \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \rho v) = 0, \\ \frac{\partial (\rho v)}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \rho v^2) + \frac{\partial p}{\partial r} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \tau_{rr}) + \frac{\tau_{rr}}{r}, \\ \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \{r^2 [(E + p)v + q]\} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 v \tau_{rr}). \end{cases} \quad (1)$$

我们的简化方案是忽略气体黏滞, 并假设压强是空间均匀的^[11], 这样方程组(1)中后两个偏微分方程可以简化为计算压强变化率的一个常微分方程:

$$\dot{p} = \frac{(S_R + p)(\dot{R} + \frac{\dot{m}}{\rho_R}) + q_R + \dot{R}(3 \int_0^1 x^2 S dx - S_R) + R \int_0^1 x^2 S_2 dx}{R \int_0^1 x^2 S_1 dx}, \quad (2)$$

其中 S 是内能密度, $\dot{m}$ 是气泡壁上水蒸汽的相变速度, R 是气泡半径, 下标 R 表示气泡壁取值, S_1 和 S_2 定义为 $\frac{\partial S}{\partial t} = S_1 p + S_2$. 只要不产生冲击波, 压强均匀近似通常是好的. 虽然发光气泡外总能观测到向外的冲击波, 但这是气泡压缩到最小时, 气泡壁压强瞬间达到上千个以上大气压, 高压向球外传播形成的, 与气泡内有无冲击波无关. 实验和理论计算都不能确定气泡内是否产生冲击波^[12,13], 因此我们并不认为压强均匀近似普遍适用, 不过这个模型还是给出了有启发性的结果.

简化模型计算结果与完全求解流体力学方程组的结果类似^[9,14]. 图 1 下图对照上图气泡半径的变化, 可以看到气泡内水蒸汽在气泡膨胀阶段不断蒸发进入气泡, 而气泡压缩阶段水蒸汽不断凝结到周围水中. 在气泡半径达到最小时, 由于水蒸汽分子相对氩气扩散速度有限, 相当量的水蒸汽来不及扩散到气泡壁从而残留在气泡内. 还可以看到在 34℃ 水中气泡总是比 20℃ 水中气泡包含更多水蒸汽, 这是因为水的蒸汽压对温度非常敏感,

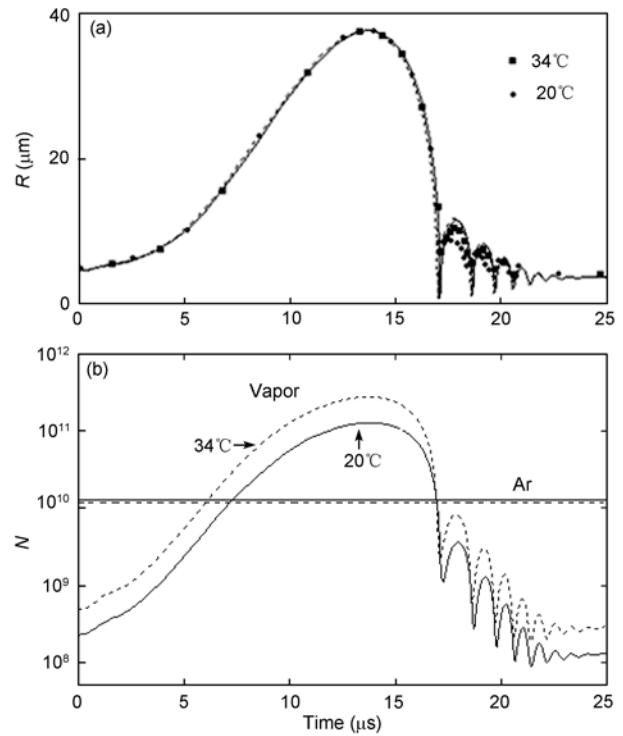


图 1 (a) 我们的简化模型计算结果和实验的比较, 显示 20℃ 和 34℃ 水中发光氩气泡半径随时间的变化, 圆点和方点分别表示 20℃ 和 34℃ 水中的实验结果^[10], 实线和虚线分别表示 20℃ 和 34℃ 水中的计算结果; (b) 计算结果, 显示氩气泡内水蒸汽分子数随时间的变化, 氩气通过扩散进出气泡的量可以忽略, 所以氩原子数不变

Figure 1 (a) Comparing the calculated results of our simplified model with the experiments, which shows radius of a sonoluminescing argon bubble as a function of time. Filled circles and squares are experimental data for 20°C and 34°C water, respectively. Solid lines and dashed lines are calculated results for 20°C and 34°C water, respectively. (b) Curves are calculated results, which show the number of vapor molecule as a function of time. Since the diffusion of argon into or out the bubble is negligible, atomic number of argon is unchanged.

34℃ 水的蒸汽压远大于 20℃ 水, 而水蒸发或凝结的平衡点实际是蒸汽压, 蒸汽压越大, 越容易蒸发, 气泡膨胀阶段就有更多水蒸汽进入, 从而在气泡发光阶段有更多水蒸汽残留在里面. 水蒸汽分子是多原子分子, 在加热过程中比单原子分子吸热更多, 如果考虑化学分解, 吸热更显著, 所以水蒸汽效应不利于气泡内温度上升, 这就解释了为什么在低温水中气泡更亮. 水蒸汽效应也可以延伸到其他液体, 实验观察到很多蒸汽压低的液体中单气泡声致发光都比水中的亮, 在浓硫酸中单气泡声致发光甚至比水中亮几千倍^[15,16]. 用机械方法使流体产生快速压强变化也可以产生瞬态空化气泡发光现象, 这种发光气泡同样倾向于在那些蒸汽压低的液体中更亮^[17]. 若在水中滴几滴酒精, 单气泡声致发光马上变暗, 其实这也是蒸汽效应, 因为酒精蒸汽压远远高于水.

我们这个模型加上发光机理, 就可以用来计算气泡发光强度, 脉冲宽度以及光谱. 考虑水蒸汽效应以后, 利用韧致辐射和复合辐射模型计算出来的发光强度与实验结果不符合^[11], 越暗的气泡越不符合, 见图 2.

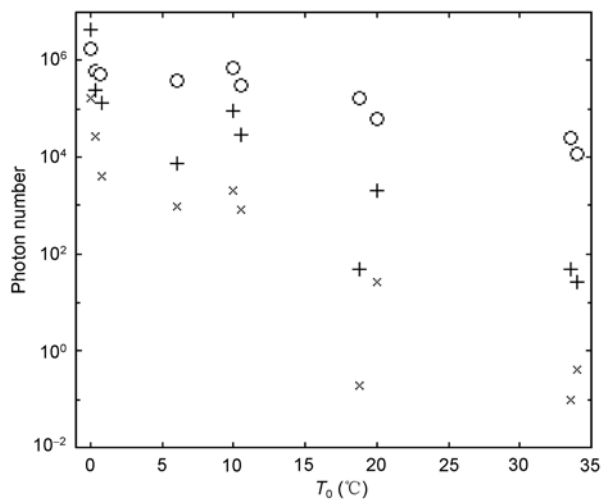


图 2 氩气泡发光强度随水温的变化

o 为实验结果^[10], + 为没有考虑化学反应的计算结果, × 为计算中考虑了化学反应

Figure 2 Light emission intensity of an argon bubble as a function of water temperature. Symbol o represents experimental data^[10], + calculation without considering chemical reaction, × with considering chemical reaction.

3 单气泡发光机理

水蒸汽在气泡达到高温时发生化学分解, 会有很多化学产物, 如氧原子和氢原子以及羟基等. 于是有人考虑附着辐射的影响, 就是当电子吸附到氧或氢原子形成负离子时发射光子. 利用韧致辐射和复合辐射加上附着辐射机理, 计算最亮的发光气泡光谱, 发现与实验观测定性符合^[18], 说明这些发光机理对亮的发光气泡是重要的. 但这个计算的缺陷是采用均匀模型, 低估了水蒸汽效应. 要真正认识发光机理, 简化模型有其局限性.

2006 年我们完成了比较完整的计算^[19], 就是气泡内求解方程组(1), 在气泡外考虑周围液体中热传导, 通过气泡壁连接内外热流, 气泡壁运动由 RP 方程耦合方程组(1)决定, 还考虑了气泡壁上水蒸发和凝结过程. 化学反应、分子和原子电离过程我们根据质量作用定律计算, 即在气泡内任意点, 根据温度、压强和密度的不同, 计算各种化学反应产物、电子和离子密度分布, 再利用韧致辐射和复合辐射加上附着辐射机理计算发光脉冲和光谱等. 关于发光机理, 相比其他人我们还多考虑了电子与各种分子的附着辐射, 如电子与羟基、电子与氧分子的附着辐射等. 我们的计算能给出氩气泡发光脉冲半宽度基本不依赖于波长的实验结果^[19,20], 同时发现光谱呈现黑体辐射轮廓其实只是一种巧合. 另外我们发现如果气泡内出现冲击波的话, 光脉冲会体现出变化, 这也许是考察气泡内是否产生冲击波的一个方法. 但这些计算忽略了很重要的线谱贡献.

在空化多气泡发光光谱中, 线谱非常普遍, 在低蒸汽压液体中的单气泡声致发光光谱, 线谱也普遍存在. 在水中亮的单气泡声致发光光谱基本都是连续谱, 暗的却明显显示 OH 基 310 nm 附近谱线^[21], 只是谱线强度随着发光强度的增大逐渐衰减. 基于这些事实, 我们的模型增加计算了分子和原子线谱贡献, 主要是 OH 基的 310 nm 附近分子谱线^[22,23], 氧分子一价正离子的 250 nm 附近分子谱线, 以及惰性气体原子线谱和离子线谱^[24]. 如果是在钠盐溶液, 还可以计入钠双线谱的贡献^[22,23]. 这些谱线来自高温、高压和高密度气体环

境, 所以有明显的线谱展宽. 这样韧致辐射和复合辐射+附着辐射+原子、分子和离子线谱构成了单气泡声致发光机理. 把这些过程的吸收系数 κ_λ 合起来代入下面公式^[20], 可以计算气泡发光光谱:

$$P_\lambda(t) = 8\pi^2 \int_0^R \int_{-1}^1 \kappa_\lambda(r) P_\lambda^{\text{Pl}}(r) e^{-\int_{\pi}^{\sqrt{R^2-r^2(1-x^2)}} \kappa_\lambda ds} r^2 dr dx, \quad (3)$$

其中 P_λ^{Pl} 是普朗克辐射强度. 根据2006年提出的计算模型加上这些发光机理, 我们可以很好解释许多光谱实验. 图3和4分别描述了水中和85%浓硫酸中单气泡声致发光的几个典型情况^[24], 结果显示, 较暗的气泡表示内部最高温度相对低, 线谱相对明显; 而温度高时, 连续谱贡献逐渐开始占主导, 线谱相对变弱或变模糊, 气泡也较亮. 无论气泡在什么液体, 无论是单气泡还是多气泡, 这种趋势应该是一致的.

4 单气泡稳定性和声压上限

单气泡稳定发光与形状不稳定性有关. 假设初始气泡对球形有一点偏离, 随着气泡壁周期运动这个偏离不断放大, 气泡就会破裂, 也就不可能稳定发光, 这就是气泡形状不稳定性. 一般Rayleigh-Taylor 和 Parametric 不稳定性决定形状不稳定边界^[25]. 不稳定性与很多因素有关, 如声场频率, 液体黏性, 蒸汽压, 气泡内气体种类等等. 在驱动声压幅度 p_a 和初始气泡半径 R_0 参数空间, 可以把这些形状不稳定边界画出来, 这就给出了关于 R_0 的上限不稳定边界, 理论计算基本符合实验观测结果. 另外, 在 p_a - R_0 参数空间, 扩散平衡曲线可以确定 p_a 和 R_0 的下限边界. 实验发现 p_a 还有上限边界, 在水中一般在1.6个大气压左右, 依据水温 and 声场频率等因素这个值有些出入, 这

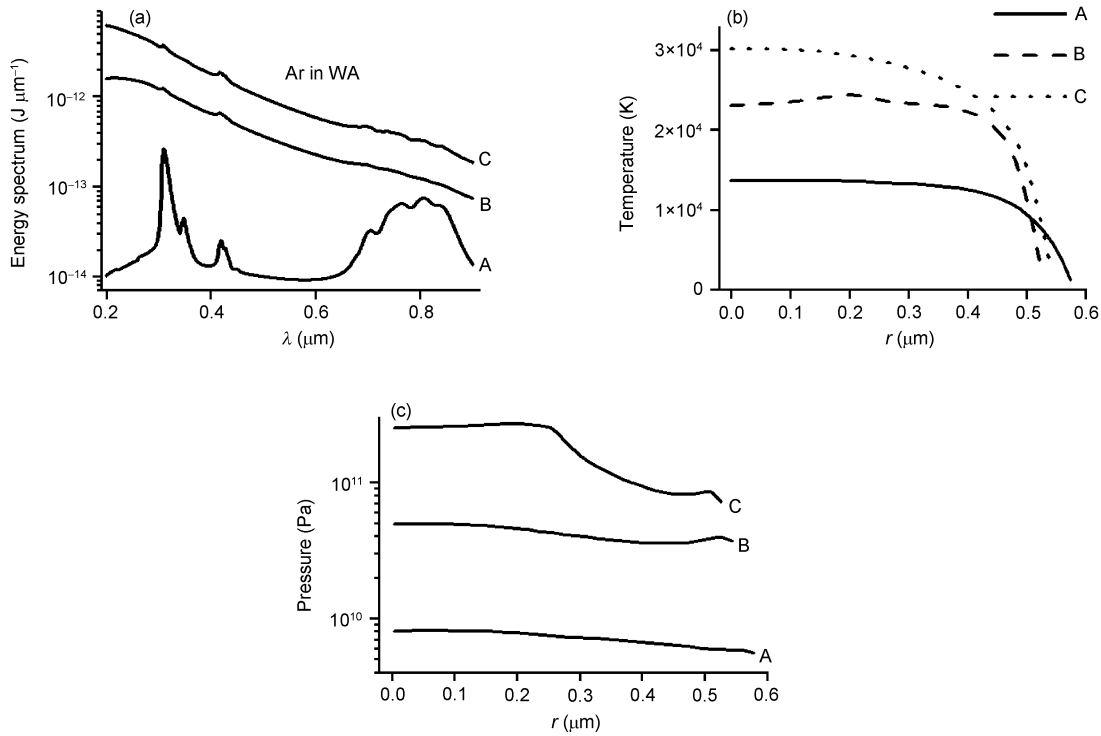


图3 (a) 计算的20℃水中氩气泡发光光谱, 从低到高曲线A~C相应于驱动声压逐渐增强; (b) 对应于(a)的情况, 发光气泡压缩到最小时内部温度分布; (c) 对应的压强

Figure 3 (a) Calculated spectrum of single argon bubble at 20°C water where curves A to C in turn correspond to increase of the driving acoustic pressure; (b) distribution of temperature inside the bubble as it gets to its minimum size corresponding to case (a); (c) corresponding pressure.

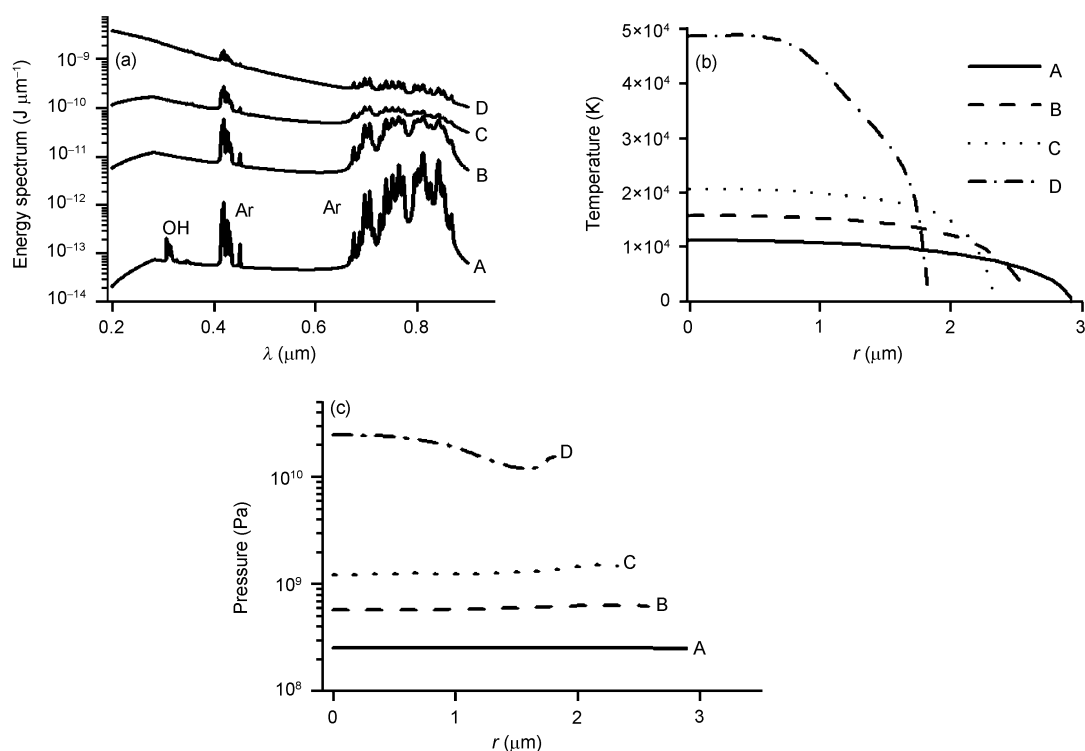


图 4 (a) 计算的 85% 浓硫酸中氩气泡发光光谱, 从 A~D 曲线相应于驱动声压逐渐增强; (b) 对应于(a)的情况, 发光气泡压缩到最小时内部温度分布; (c) 对应的压强

Figure 4 (a) Calculated spectrum of single argon bubble at 85% sulfuric acid where curves A to D in turn correspond to increase of the driving acoustic pressure; (b) distribution of temperature inside the bubble as it gets to its minimum size corresponding to case (a); (c) corresponding pressure.

个上界一直没有合理的理论解释. 2005 年我们发现这与驱动声场偏离球对称有关^[26]. 我们知道发光单气泡是陷在驻波节点上, 通常在气泡所在位置附近驱动声场具有很好的球对称性, 但如果这种球对称性有微小的破坏, 如, 外场出现了微小的四极形变声压扰动, 即驱动声压为

$$p(t) = -[p_a + \delta p_2 Y_{2m}(\theta, \phi)] \sin \omega t, \quad (4)$$

则外声场幅度就会受到限制, 不然引发形状不稳定性. 图 5 显示, 如果声场关于球对称偏离达到总幅度的十万分之一, 足以使 p_a 的上界限制在实验观察到的范围. 若减小这个扰动, p_a 的上界就会右移, 反之左移. 利用这个机理也可以解释浓硫酸中 p_a 的上界达到 5 个大气压以上的实验结果^[27].

5 结论

单气泡声致发光现象实际是一个复杂现象,

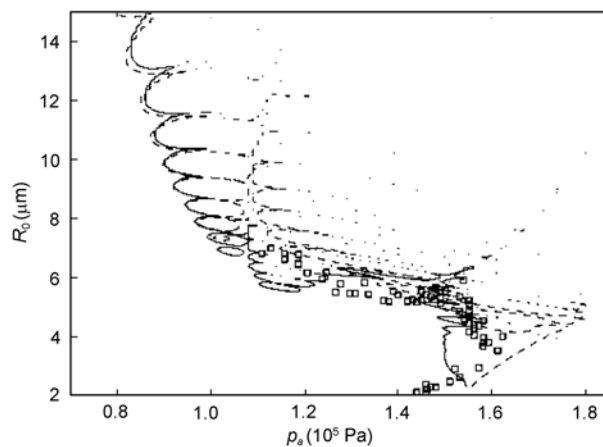


图 5 水中氩气泡的形状不稳定线

实线和虚线是计算结果(分别对应采用两种不同的近似得到混合气体扩散系数和热导率), 其中 $\delta p_2 = 1.1 \times 10^{-5}$ Pa, 小方格对应实验数据^[28]

Figure 5 Curves of shape instability of an argon bubble in water. Solid and dashed lines are calculated results (corresponding to two different approximations of diffusion coefficient and thermal conductivity of the gas mixture, respectively), where $\delta p_2 = 1.1 \times 10^{-5}$ Pa, hollow squares are experimental data^[28].

复杂现象背后隐藏的物理本质往往需要通过繁杂的数值计算才可以看清. 利用比较完全的计算, 我们研究了单气泡发光过程, 发现发光机理就是高温、高压和高密度气体发光过程. 因温度不同有时线谱占主导, 有时连续谱占优势. 由于空化其实就是气泡非线性运动引起的, 所以, 无论它发生在何处, 什么原因, 有多少气泡参与其中, 气泡形状是否球形, 发光机理都是高温气体发光, 只是因气泡

内气体种类不同和达到的高温高压条件有所区别, 发光光谱或脉冲呈现不同特征而已.

单气泡在声波激励下, 其内部瞬间可以达到高温、高压和高密度的极端条件. 若要大幅度增强这种效果, 需要大幅度提高驱动声压强度, 但我们关于气泡稳定性的研究表明, 这需要声压在气泡空化的小范围具有足够高的球对称性, 而且条件苛刻, 也许将来的技术可以满足这个苛刻要求.

致谢 感谢应崇福先生提出有益建议.

参考文献

- 1 Barber B P, Putterman S J. Observation of synchronous picosecond sonoluminescence. *Nature*, 1991, 352: 318–320
- 2 Gaitan D F, Crum L A, Church C C, et al. Sonoluminescence and bubble dynamics for a single, stable, cavitation bubble. *J Acoust Soc Am*, 1992, 91: 3166–3183
- 3 Barber B P, Hiller R A, Löfstedt R, et al. Defining the unknowns of sonoluminescence. *Phys Rep*, 1997, 281: 65–143
- 4 Brenner M P, Hilgenfeldt S, Lohse D. Single-bubble sonoluminescence. *Rev Mod Phys*, 2002, 74: 425–484
- 5 An Y. Plasma in sonoluminescing bubble. *Ultrasonics (Suppl. 1)*, 2006, 44: E439–E444
- 6 Lohse D, Brenner M P, Dupont T F, et al. Sonoluminescing air bubbles rectify argon. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 1359–1362
- 7 Hilgenfeldt S, Grossmann S, Lohse D. A simple explanation of light emission in sonoluminescence. *Nature*, 1999, 398: 402–405
- 8 Yasui K. Alternative model of single-bubble sonoluminescence. *Phys Rev E*, 1997, 56: 6750–6760
- 9 Storey B D, Szeri A J. Water vapour, sonoluminescence and sonochemistry. *Proc R Soc London Ser A*, 2000, 456: 1685–1709
- 10 Vazquez G E, Putterman S J. Temperature and pressure dependence of sonoluminescence. *Phys Rev Lett*, 2000, 85: 3037–3040
- 11 Xie C G, An Y, Ying C F. Effect of water vapor in sonoluminescing bubble (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2003, 52: 102–108 [谢崇国, 安宇, 应崇福. 声致发光气泡内水蒸气的影响. *物理学报*, 2003, 52: 102–108]
- 12 An Y, Ying C F. Model of single bubble sonoluminescence. *Phys Rev E*, 2005, 71: 036308
- 13 Ying C F. Research progress of acoustic cavitation sonoluminescence in new century. *Sci Sin Phys Mech Astron*, 2007, 37: 129–136 [应崇福. 新世纪内声空化声致发光的研究进展. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2007, 37: 129–136]
- 14 An Y, Xie C G, Ying C F. Effect of water vapor to temperature inside sonoluminescing bubble. *Chin Phys Lett*, 2003, 20: 575–578
- 15 Flannigan D J, Suslick K S. Plasma formation and temperature measurement during single-bubble cavitation. *Nature*, 2005, 434: 52–55
- 16 Chen W Z, Huang W, Liang Y, et al. Time-resolved spectra of single-bubble sonoluminescence in sulfuric acid with a streak camera. *Phys Rev E*, 2008, 78: 035301(R)
- 17 Wu X M, Ying C F, Li C. Luminescence of transient single cavitation bubbles in non-aqueous liquids produced by the modified tube-arrest method. *Chin Phys*, 2005, 14: 999–1005
- 18 Hammer D, Frommhold L. Light emission of sonoluminescent bubbles containing a rare gas and water vapor. *Phys Rev E*, 2002, 65: 046309
- 19 An Y. Mechanism of single-bubble sonoluminescence. *Phys Rev E*, 2006, 74: 026304
- 20 An Y. Comparison of Xe single bubble sonoluminescence in water and sulfuric acid. *Chin Phys B*, 2008, 17: 2984–2988
- 21 Young J B, Nelson J A, Kang W. Line emission in single-bubble sonoluminescence. *Phys Rev Lett*, 2001, 86: 2673–2676
- 22 Li C H, An Y. Calculation of light emission in sonoluminescence. *Sci Sin Phys Mech Astron*, 2009, 52: 593–601 [李朝辉, 安宇. 声致发光的计算. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2009, 39: 167–174]
- 23 An Y, Li C H. Spectral lines of OH radicals and Na atoms in sonoluminescence. *Phys Rev E*, 2008, 78: 046313
- 24 An Y, Li C H. Diagnosing temperature change inside sonoluminescing bubbles by calculating line spectra. *Phys Rev E*, 2009, 80: 046320
- 25 Hilgenfeldt S, Lohse D, Brenner M P. Phase diagrams for sonoluminescing bubbles. *Phys Fluids*, 1996, 8: 2808–2826
- 26 An Y, Lu T, Yang B. Instability of sonoluminescing bubbles under a nonspherical symmetrical acoustic-pressure perturbation. *Phys Rev E*, 2005, 71: 026310

- 27 Lu T, An Y. Effect of physical parameters on shape instability of sonoluminescing bubbles. *Chin Phys Lett*, 2006, 23: 1019–1023
28 Ketterling J A, Apfel R E. Extensive experimental mapping of sonoluminescence parameter space. *Phys Rev E*. 2000, 61: 3832–3837

Mechanism of cavitation bubble luminescence

AN Yu^{*}

Department of physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China

We introduced briefly the main progress in the research of single bubble sonoluminescence, and summarized our theoretical calculation research of this topic. Solving the equations of fluid mechanics, we performed the full numerical calculation. We found that the mechanism of the cavitation bubble luminescence is high temperature, high pressure and high density gas light emission. Corresponding to the temperature approached inside the bubble, sometimes atomic or molecular line emission process dominates and sometimes the continuum contributes the most. With the research of single bubble shape instability, we found that it is the perturbation of spherical asymmetry of the driving acoustic pressure results in its upper threshold.

sonoluminescence, high temperature gas light emission, bubble dynamics, fluid mechanics, shockwave

PACS: 43.35.Ei, 43.35.Hl, 47.70.Mc

doi: 10.1360/132011-52