

声致发光气泡内的气体热力学性质

安 宇 周铁英

(清华大学物理系 北京 100084)

1999 年 1 月 8 日收到

1999 年 7 月 2 日定稿

摘要 利用统计物理处理化学反应的理论(质量作用定理), 半定量地分析了惰性气体(单原子分子气体)和双原子分子气体在小气泡内不同的热力学性质。尽管在气泡内单原子分子和双原子分子气体都将在被压缩时产生冲击波, 引起压强的急剧增大和温度升高, 但由于在过程中双原子分子气体除要激发振动外, 还要化学分解成为单原子分子气体, 因此消耗很多积聚的热能, 影响温度的进一步上升, 最终无法产生大量电离的带电粒子去发光。这可能就是双原子分子气体气泡不能引起声致发光, 而惰性气体气泡则能发光的原因。

PACS 数: 43.35

Thermodynamic property of gases in the sonoluminescing bubble

AN Yu ZHOU Tieying

(Physics Department of Tsinghua University Beijing 100084)

Received Jan. 8, 1999

Revised Jul. 2, 1999

Abstract With the theory of statistical physics dealing with chemical reaction (the law of mass action), we analyze different thermodynamic property of noble gases (mono-atomic gases) in a small bubble and diatomic gases in a small bubble semi-quantitatively. As bubbles of the mono-atomic and the diatomic gases are compressed, shock waves are produced in both bubbles. Though shock wave leads to sharp increase of pressure and temperature of gases in the bubble, diatomic gas will excited vibrations and dissociate themselves to mono-atomic gas, these processes will consume many accumulated heat energy and block the further increase of the temperature. Therefore, compare with the mono-atomic gases in the bubble, there will be no enough charged particles ionized to flash for diatomic gases in the bubble, this may be the reason why a bubble of diatomic gases has no single bubble sonoluminescence while a bubble of noble gases has.

引言

自从 1990 年发现单气泡声致发光现象^[1], 已有很多实验结果陆续发表^[2-5], 这些实验展现了单气泡声致发光现象的基本图像。一混有惰性气体的空气泡(典型半径为 $5\ \mu\text{m}$), 陷在水中声波场的某一速度节点内, 在一个声波周期内, 气泡膨胀(半径可达到 $40\ \mu\text{m}$ 左右)而后急速压缩, 当压缩到接近 Van der Waals 体积时(气泡半径约 $0.8\ \mu\text{m}$), 有宽

度小于 $50\ \text{ps}$ 的可见光脉冲发射, 这种发光以与声波相同的周期, 稳定地持续很长一段时间。实验数据给出的发射光谱(大约可见光部分)可用几万度的黑体辐射光谱很好地拟合, 说明发光时气泡内温度要达到几万度, 而高温意味着气泡内气体分子被电离并处于等离子态。

用 Rayleigh-Plesset 方程可以很成功地描述气泡在声场中的运动^[6], 如果再利用流体动力学方程^[7]研究气泡内气体, 还可以给出冲击波的解^[8]。由气泡壁指向气泡内的冲击波在气泡中心的汇聚和反射, 能使气泡中心附近的气体温度迅速上升^[9]并

导致电离。有的理论认为气体电离后带电粒子的热运动引起韧致辐射, 有的理论则从其它角度试图解释气泡发光的机制, 文献 10 列举了各种理论解释, 但都认可气泡内气体发生电离引起发光这个假设, 这一点也与文献 11 用电离气体温度的高低区分发光难易本质上是一致的。

到目前实验和理论研究对认识单气泡声致发光现象有了很大进展^[12], 但仍有许多问题, 包括气泡发光的机制, 从根本上没有弄清或还没有满意的理论解释^[13]。其中一个问题是, 为什么发光气泡内必须有惰性气体, 而纯双原子分子气泡不能有稳定的和明亮的发光? 事实上, 所有实验表明稳定发光的气泡内一定混有大于 1 % 的惰性气体, 否则发出的光强太弱, 空气是很好的例子 (含 0.9 % 氩气)。曾有理论计算比较氮气泡和氩气泡的发光强度, 得出的结论是: 发光的空气泡内可能实际只剩氩气^[14]。然而, 为什么惰性气体 (单原子分子) 气泡就能发光而双原子分子气泡则不能发光或发光很弱? 这个问题还没有满意的答案, 本文将通过半定量的方法就这个问题给出一种可能的解释。简单地讲, 单原子分子气体和双原子分子气体在温度上升时的热力学性质是有区别的。随着温度的提高双原子分子的转动、振动自由度陆续被激发, 而后双原子分子将被分解成单原子分子, 最后才可能电离 (也许在这之前早有电离, 但量很少)。也就是说, 在双原子分子电离之前由于要分解成单原子分子, 因而要消耗大量的热能, 也许这个原因阻碍了电离, 导致气泡内没有足够的带电粒子发光。与此相反, 单原子分子气体无须中间过程, 当温度上升到一定程度, 气体的热能直接转化为电离能, 有利于气体电离。假如, 气泡发光是由气泡内气体电离后的带电粒子引起的, 那么, 气泡发光强度一定是与气泡内气体电离程度有关, 或者说, 气泡内气体没有电离或只有很少量的电离发生, 气泡将不会有发光。所以单原子分子气体和双原子分子气体在单气泡声致发光过程中表现非常不同。

1 理论解释

可以认为气泡内双原子分子气体在温度和压强升高过程中, 除了有双原子分子振动激发以外, 还将进行分解反应 ($A_2 \rightarrow 2A$)、分子单电子电离 ($A_2 \rightarrow A_2^+ + e^-$) 和原子单电子电离 ($A \rightarrow A^+ + e^-$) 反应, 由于实际温度变化范围的限定, 只考虑单电子电离就足够了。假设气体电离或分子分解过程可用质量

作用定律^[15], 则对于以上反应我们可以得到一组方程式:

$$\begin{cases} \frac{c_0}{c_1^2} = pK_1 \\ \frac{c_0}{c_2c_e} = pK_2 \\ \frac{c_1}{c_3c_e} = pK_3. \end{cases} \quad (1)$$

加上电荷守恒和浓度的归一性, 有:

$$\begin{cases} c_2 + c_3 = c_e \\ c_0 + c_1 + c_2 + c_3 + c_e = 1, \end{cases} \quad (2)$$

其中, c_0 、 c_1 、 c_2 、 c_3 和 c_e 分别为分子 A_2 、原子 A 、分子离子 A_2^+ 、原子离子 A^+ 和电子的浓度, p 为气体压强; K_1 为分解反应的平衡常数, 可表示为:

$$K_1 = \frac{8I}{g_A^2\omega} \left(\frac{\pi}{m}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{kT}} e^{\delta_1/kT}, \quad (3)$$

I 是双原子分子的转动惯量 (对氮分子 $\hbar^2/2kI = 2.9$ K), ω 为双原子分子的振动频率 (对氮分子 $\hbar\omega/k = 3,340$ K), g_A 单原子自旋简并度 (通常为 1), m 是原子质量, k 是玻尔兹曼常数, T 是气体温度, δ_1 双原子分子的分解能 (对氮分子 $\delta_1/k = 85,000$ K); $K_2(K_3)$ 为分子 (原子) 一次电离反应的平衡常数,

$$K_i = \frac{g_0}{2g_1} \left(\frac{2\pi}{m_e}\right)^{3/2} \frac{\hbar^3}{(kT)^{5/2}} e^{\delta_i/kT}, \quad (4)$$

$i = 2$ 为分子电离, $i = 3$ 为原子电离, g_0 和 g_1 分别为分子 (原子) 和离子的自旋简并度, m_e 是电子质量, $\delta_2(\delta_3)$ 是分子 (原子) 的单电子电离能 (对氮分子 $\delta_2/k = 180,886$ K, 氮原子 $\delta_3/k = 168,741$ K, 对氩原子 $\delta_3/k = 182,895$ K)。另外要说明, 变量 c_i 、 T 、 p 都是局域量, 因整个气泡内气体可能不处于平衡, 但在很小的区域可假想为平衡态。

对给定的气体用式 (1) ~ (4) 我们可以解出气体中各种粒子的浓度随温度和压强变化的关系, 图 1 和图 2 是对氮气的计算结果。图 1 表示氮原子浓度的变化, 随着温度的上升氮分子逐渐分解为氮原子, 随着温度的进一步升高电离逐步发生, 氮原子浓度逐渐又减少为零。图 2 显示电离使电子浓度渐渐达到其最大浓度 50 % (其余为正离子浓度 50 %), 气体完全电离。也就是说, 当气泡急剧压缩时, 气泡内某些区域的氮气对一定的压强将首先达到双原子分子分解成单原子的温度, 在大于该温度的一段温

度范围内, 将有大量双原子分子分解成单原子, 而此时无论 $N \rightarrow N^+ + e^-$ 还是 $N_2 \rightarrow N_2^+ + e^-$ 反应的电离度还很小, 进一步升温才出现电离, 而后电离又使原子浓度转化为离子浓度。

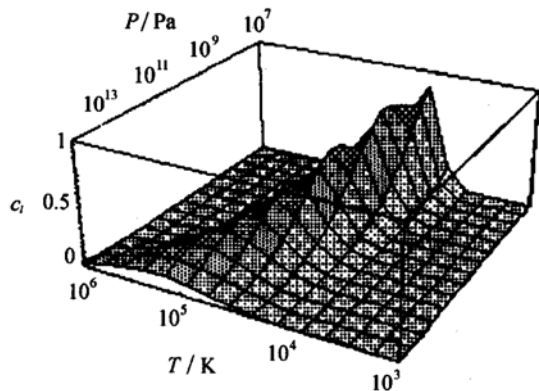


图 1 氮气中分解的氮原子浓度随温度和压强变化的曲面。

其中: c_i 表示氮原子的浓度, P 为压强, T 为温度。

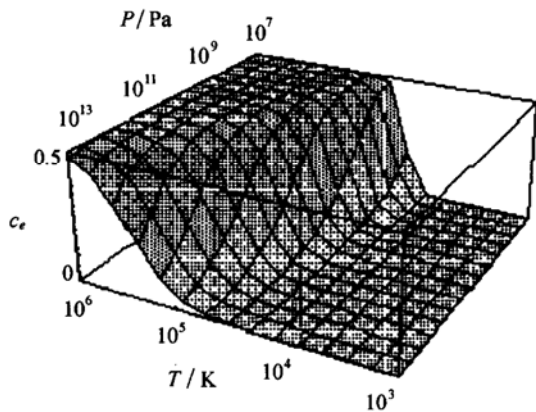


图 2 氮气中电离的电子浓度随温度和压强变化的曲面。

其中: c_e 表示电子的浓度, P 为压强, T 为温度。

假设气泡在急剧压缩过程中产生向内的冲击波^[8], 该冲击波在气泡中心汇聚、反射引起压强的急剧增大, 导致温度上升。若气体在这一过程满足冲击波绝热条件^[7]:

$$\Delta \varepsilon + p \Delta \frac{1}{\rho} = 0, \quad (5)$$

其中, ε 为气体单位质量的内能, ρ 为气体质量密度, 而且, 在任意小区域满足 Van der Waals 气态方程:

$$p = \frac{\rho N_t k T}{1 - \rho b}, \quad (6)$$

其中 N_t 为单位质量气体所含粒子总数, b 为 Van der Waals 气体硬核体积。则我们可以由式 (5) 和 (6) 式给出冲击波绝热过程, 进而估算出因冲击波引起的温度和压强的变化规律。考虑到氮气在这一过程除原有的氮分子 N_2 , 还产生分子离子 N_2^+ 、原子

离子 N^+ 、原子 N 、电子 e^- , 所以内能不仅要考虑各种粒子的平动、转动和振动自由度, 还要考虑分子的结合能 (大小与分解能相同)、电子的结合能 (大小与电离能相同), 则常温以上范围单位质量的内能 ε 可表示为:

$$\varepsilon = \left[\frac{3}{2} + (c_0 + c_2) \left(1 + \frac{\hbar \omega / k T}{e^{\hbar \omega / k T} - 1} - \frac{\varepsilon + 2\delta_3}{k T} \right) + c_2 \frac{\delta_2}{k T} - c_1 \frac{\delta_3}{k T} \right] N_t k T, \quad (7)$$

$$N_t = \frac{1}{m(1 + c_0 - c_3)},$$

其中 m 为氮原子质量。为计算方便, 我们假设氮分子 N_2 、分子离子 N_2^+ 、原子离子 N^+ 、原子 N 的 Van der Waals 单粒子硬核体积都相同, 设为 b_0 (对氩气或氮气一般取 $0.6476 \times 10^{-28} \text{ m}^3$), 忽略电子的 Van der Waals 单粒子硬核体积, 则:

$$b = N_t(1 - c_e)b_0 = \frac{1 - c_e}{1 + c_0 - c_3} \frac{b_0}{m}. \quad (8)$$

利用式 (1)~(4) 解得的各种粒子的浓度 c_i , 再解式 (5)~(8) 可得到单位质量的双原子分子气体的冲击波绝热过程 $p = p(T)$, 因得不到解析解, 只能给出数值解。

为了看起来方便, 数值解给出的冲击波绝热过程曲线画在电离度的等值线上, 这样就清楚可见绝热过程电离度的变化, 这里:

单位质量气体内电离的电子数 = 电离度/ m 。

图 3 中虚线就是电离度的等值线, 上面标的就是电离度的值, 实线是冲击波绝热过程曲线, 这里我们选择产生冲击波的初始点为 $p = 10^7 \text{ Pa}$, $T = 10^3 \text{ K}$ (从气泡半径变化的过程计算及文献 8 的计算可知这是一个典型的初始点, 冲击波的初始点若选在 $p = 101,300 \text{ Pa}$, $T = 300 \text{ K}$ 时冲击波绝热过程曲线类似)。由图可见, 气体压强大于 10^{10} Pa 附近电离度还小于 10^{-7} , 温度低于 10^4 K , 即使压强大于 10^{12} Pa , 电离度也还小于 10^{-4} , 这一点与不考虑振动、分解和电离过程的计算结果相差很大, 文献 8 按双原子分子气体 $\gamma = 1.4$ 不变计算, 当气体压强达到 10^{12-13} Pa 时, 温度达到 10^7 K 。

若气泡内为单原子气体, 设为氩气 Ar , 用同样的方法可给出冲击波绝热过程曲线。单原子气体不需考虑振动和分解, 只需考虑原子电离反应, 内能

只考虑平动自由度和电子结合能, 则单位质量的单原子气体内能 ε 可表示为:

$$\varepsilon = \left[\frac{3}{2} - (1 - 2c_e) \frac{\delta}{kT} \right] \frac{kT}{m(1 - c_e)}, \quad (9)$$

其中 δ 是氩原子电离能, m 是氩原子质量,

$$c_e = \frac{1}{1 + \sqrt{1 + pK_e}}, \quad (10)$$

其中 K_e 可用式 (4) 得到。与图 3 类似, 图 4 给出了氩气冲击波绝热曲线, 为了比较初始点选在与氮气相同 (初始点选在 $p = 101,300 \text{ Pa}$, $T = 300 \text{ K}$ 时冲击波绝热过程曲线也变化不大)。假设氩原子与氩离子的 Van der Waals 单粒子硬核体积都相同, 则可以给出气泡内氩气的冲击波绝热过程的数值解。与氮分子气体不同的是, 氩原子气体压强达到 10^{10} Pa 时电离度已超过 10^{-3} , 温度超过 10^4 K , 当压强大于 10^{12} Pa 时, 温度达到 10^5 K , 电离度接近 0.2, 比氮气同一压强下的电离度约大 2000 倍。气泡内若为双原子分子气体, 产生的冲击波可能更强, 但电离度要比单原子气体时还是小很多。如果假设氮气最高压强可达到 10^{12} Pa , 图 3 中相应的温度只有约 10^4 K , 对应的电离度远小于 10^{-4} , 但相比之下即使氩气最高压强只有 10^{10} Pa , 比氮气小两个数量级, 图 4 可见相应的温度还是比氮气高, 可达到 $2 \times 10^4 \text{ K}$, 对应的电离度也有 10^{-3} 。由于假设气泡发光与气体电离程度有关, 所以惰性气体容易发光, 而双原子分子气体则不容易发光。

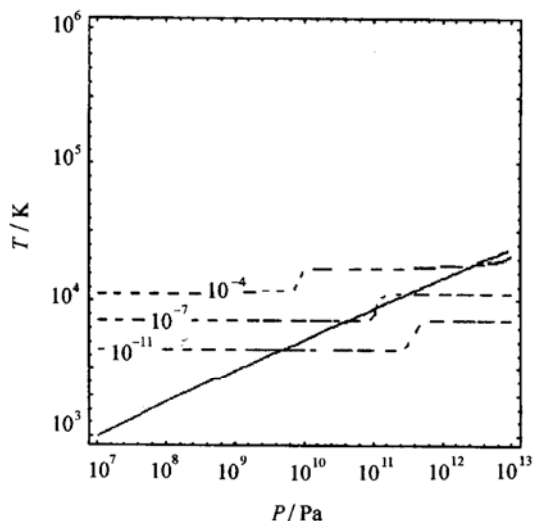


图 3 气泡内氮气形成冲击波时, 气体的冲击波绝热过程。实线为气体在 $P-T$ 平面的冲击波绝热过程曲线, 虚线为气体在 $P-T$ 平面电离度的等值线, 上面的数值为电离度的值。

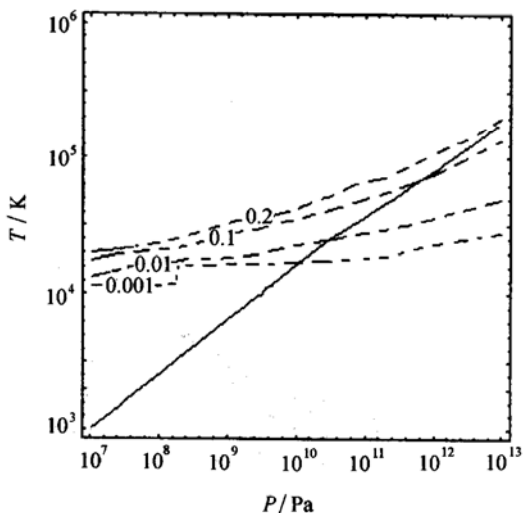


图 4 气泡内氩气形成冲击波时, 气体的冲击波绝热过程。实线为气体在 $P-T$ 平面的冲击波绝热过程曲线, 虚线为气体在 $P-T$ 平面电离度的等值线, 上面的数值为电离度的值。

2 讨论与结论

本文利用 Van der Waals 气态方程和冲击波绝热条件, 计算了气泡内气体产生冲击波时温度和压强的变化过程。用 Van der Waals 气态方程描述气泡内任意小区域的气体可能不准确, 但相信结果给出了一种趋势, 是定性地可靠。数值计算的结果表明, 气泡内的双原子分子气体 (如氮气) 因气泡壁的急速压缩形成冲击波的过程中, 某些区域压强的变化可能很大, 但由于双原子分子先要激发振动, 而后还要发生分解, 消耗积聚的热能, 因此相应的温度变化相对较小。如, 压强从 10^7 Pa 增大 10^6 倍, 达到 10^{13} Pa , 温度却只从 10^3 K 增大到 10^4 K 多一些, 增长 10 倍多而已, 因此, 气泡内的双原子分子气体经历冲击波绝热过程时, 最大只有少于 10^{-4} 的电离度。相比之下, 单原子气体 (像氩气) 在冲击波绝热过程中, 温度变化相对大一些, 因此, 当压强变化 10^6 倍时, 电离度达到 0.2, 比双原子分子气体电离度大了约 2000 倍。我们认为这可能就是双原子分子气体气泡不发光, 而惰性气体气泡能发光的原因。另外我们还要指出的是, 以往估算冲击波绝热过程温度变化时, 常用到 $T_2/T_1 \propto M^4$ (M 为马赫数), 这个估算公式对 γ 为常数的气体合适, 但从我们的计算可以看出, 对于气泡内气体经历振动激发、分解和电离反应或只是电离反应, γ 不再是常数, 这个公式用来估算温度很不准确。前面提到文献 8 给出的最高温度约 10^7 K , 而我们的估算值只

有 10^{-4} K 的量级, 文献 3 的实验给出空气泡的发光光谱可用 25,000 K 的黑体辐射光谱拟合, 这一实验结果似乎支持我们的估算结果, 表明在研究气泡内气体的热力学过程时, 必须考虑气体可能的振动激发、分子分解和分子或原子的电离等物理和化学反应。

我们在这里提出双原子分子气体气泡不发光可能是因为电离度不够, 但曾有人认为^[16], 双原子分子气体 (如氮气) 气泡在形成冲击波时, 分解的活性单原子将与水汽中分解的氧、氢发生化学反应, 气泡崩溃时不可逆地被水壁吸收, 但这将导致单纯的双原子分子气体气泡不可能有周期性的膨胀和压缩变化, 因气泡内气体全部被水吸收了。而实验上只是说, 双原子分子气体气泡没有稳定的发光, 并没有指出双原子分子气体气泡在超声激励下没有周期性的膨胀和压缩运动。我们认为双原子分子气体 (如氮气) 可能与水汽中分解的氧、氢发生化学反应而被水壁吸收, 但只是部分发生, 会怎样的程度影响电离, 影响发光需要进一步的仔细计算。另外, 为什么气泡内有 1% 左右的惰性气体混合到双原子分子气体时, 就会有稳定的周期性的发光, 这一问题还在探讨之中。

致谢

作者与诸国桢教授、陈宇副教授和龙桂鲁教授进行过有益的讨论, 在这里表示感谢。本文的工作

部分地得到清华大学“骨干人才支持计划”资助。

参 考 文 献

- 1 Gaitan D, Crum L. *J. Acoust. Soc. Am. Suppl. 1*, 1990; **87**: S141
- 2 Barber B P, Putterman S J. *Nature*. 1991; **352**: 318—320
- 3 Hiller R A, Putterman S J, Barber B P. *Phys. Rev. Lett.*, 1992; **69**(8): 1182—1184
- 4 Barber B P, Putterman S J. *Phys. Rev. Lett.*, 1992; **69**(26): 3839—3842
- 5 Hiller R A, Putterman S J, Weninger K R. *Phys. Rev. Lett.*, 1998; **80**(5): 1090—1093
- 6 Löfstedt R, Barber B P, Putterman S J. *Phys. Fluids*, 1993; **A5**(11): 2911—2928
- 7 Landau L D, Lifshitz E M. *Fluid Mechanics*. New York: Pergamon, 1987: 2nd ed.
- 8 Wu C C, Rober P H. *Phys. Rev. Lett.*, 1993; **70**(22): 3424—3427
- 9 Barber B P, Wu C C, Löfstedt R *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1994; **72**(9): 1380—1383
- 10 Crum L A, Matula T J. *Science*. 1997; **276**: 1348—1349
- 11 CHEN Weizhong, WEI Rongjue, WANG Benren. *ACTA Phys. Sinica*, 1996; **5**(8): 620—629
- 12 Barber B P, Hiller R A, Löfstedt R *et al.* *Phys. Rep.*, 1997; **281**: 65—144
- 13 Metcalf H. *Science*. 1998; **279**: 1322—1323
- 14 Moss W C, Clarke D B, Young D A. *Science*. 1997; **276**: 1398—1401
- 15 Landau L D, Lifshitz E M. *Statistical Physics* New York: Pergamon, 1980: 3rd ed.
- 16 Louse D, Brenner M P, Dupont T F *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1997; **78**(7): 1359—1362