

# 超声空化与声致发光

安宇

## 1. 自然界中的空化现象

自然界中空化现象非常有趣。比如，有一种虾（叫卡达虾或枪虾）在遇到危险时，通过快速夹虾螯，发出声响以期吓退猎食者。这种声响有时很大，甚至大到扰乱水下声纳监听潜艇信号。这么大的声响不是虾螯互相碰撞发出的，而是虾螯闭合过程产生的微气泡发出的（图1）。如果学过流体的伯努利原理，我们知道流体快速流动导致压强降低，这也是飞机能飞的道理。快速夹螯，令其周围压强下降，微气泡自然膨胀。当夹螯动作结束瞬间，流体流动结束，压强回升，已经膨胀的微气泡迅速压缩，由于流体惯性，气泡会强烈压缩1000倍以上。根据气体性质，此时气泡内压强很大，可以达到上千个大气压，迅速形成的高压源，向四周发射冲击波（相当于微型爆炸），引起爆裂声。此时还可能伴随发射光脉冲，因为光太弱人眼不能察觉，但利用光电倍增管（专门记录弱光信号的仪器）可以探测到。卡达虾经过千百万年的进化，可以将空化现象运用于生存。又比如，在水流湍急的小溪，如果水流突然变窄然后变宽，则水流速度发生突然变化，压强跟着有一个突然起伏，这样的区域很容易发生空化现象。在实验室里，类似的现象是在文特瑞管（一种截面有一个突然收缩然后再恢复



图1 卡达虾快速夹虾螯过程  
（图片由王龙提供）

原大小的玻璃管)内水流中观察到。水流比较急时，空化比较激烈，产生微气泡群，发出冲击波，并伴随微弱发光。发射冲击波和发光是空化现象的属性之一。

## 2. 空化气泡产生射流

空化现象的应用非常普遍。比如，当我们到眼镜店时，店员通常会提供免费洗眼镜服务。把眼镜放入液体容器内，开电源后听到“吱吱”响，很短时间，取出眼镜擦干，眼镜的各个角落都已经非常干净。这就是超声清洗，“吱吱”声就是超声波源发出来的。在超声激励下，液体中产生大量微气泡，这些微气泡在超声波负压相膨胀，正压强相快速压缩（声波其实就是压强在平均值上下波动，高于平均值是正压相，低则是负压相）。压缩的微气泡形成瞬间高压源发射冲击波，同时伴随微弱的发光。因为是超声波激励，我们说这是声空化现象，发光称为声致发光。清洗效果源于空化气泡的另一种特性——射流效应。微气泡快速压缩然后反弹过程，如果周围压强分布比较大地偏离球对称，气泡就有可能变形，并发射高速射流。比如气泡近处（毫米量级）有固体面，气泡会向固体面发射高速射流，速度可以达到几十米/秒。这个高速射流可以清洗物体沟沟缝缝内的污渍。如果微气泡是在自由面的旁边（比如刚好在水面

下)，则高速射流的方向是沿着自由面的反向。图 2 是单个空化气泡在固体面上方（左图）和自由液面下方（右图）产生射流的过程照片。如果微气泡周围没有界面，稍大一些的气泡会沿重力的反方向产生高速射流。高速射流产生的原因大致是因为气泡受力破坏了球对称性，由于形状不稳定性，逆着力的轴向产生高速射流。如果超声波强度很大，空化就强烈，这时高速射流不再是清洗效果，而是产生破坏作用。实验观察到，强超声波作用下发生空化效应，放置在液体中的铝箔很快会被微气泡打得千创百孔。

### 3. 早期声空化的研究

人们注意到空化现象，并开始研究它正是起因于它的破坏作用。100 多年前，英国人首先注意到船的螺旋桨被损坏和腐蚀的程度远高于预计。为了弄清原因，物理学家瑞利勋爵对此进行了研究，发现罪

魁是液体中的“空穴”，还发现了“空穴”的脉动方程。现在我们知道这些所谓“空穴”其实是一些微气泡，微气泡的脉动仍然要用瑞利方程或稍加改进的方程描述，只是要考虑气泡内气体压强。1934 年，德国科隆大学学者发现空化现象经常伴随微弱发光。后来发现空化发光非常普遍，比如，较大功率的超声清洗设备，在黑暗背景下运行，容易观察到液体中有昏暗的微弱光发出。但是这种发光并不容易理解。量子理论告诉我们，频率为  $\nu$  的电磁波，量子能量为  $h\nu$ 。一般可见光频率为  $\sim 10^{15}$  Hz，而超声波频率是几万到几百万赫兹，能量尺度相差  $10^9$  以上。声能量怎么转变为光能量的呢？一开始有过各种各样的错误理论，其中比较流行的是摩擦起电发光理论。在随后几十年，空化研究进展缓慢。原因是空化其实是复杂系统，有大量的大小不同

的微气泡参与，每个微气泡脉动过程是非线性过程，微气泡之间又有相互作用。非线性就够难的，还得上加上多体关联问题，以当时的仪器设备以及理论认识水平，要弄清空化现象几乎不可能。不过空化现象的应用还是不断发展，但多是经验性的摸索，几乎没有理论指导。

### 4. 单气泡声致发光现象

声空化研究的转机出现在 1989 年，美国华盛顿大学博士生盖特因与其导师克拉姆发现了单气泡声致发光现象，就是空化气泡只有一个，而且发光。这大大简化了问题，从此对声致发光以及空化现象的认识大大提高。图 3 是观察单气泡声致发光现象的典型示意图。100 mL 左右的球形烧瓶装满水，水是经过特殊处理的，就是把溶于水中的空气排除掉。烧瓶两侧用环氧胶粘上压电陶瓷，接放大的交流信号，就会激发超声波。调节信号频率使烧瓶产生共振，其中心成为超声驻波波腹。用针管注入一个气泡，气泡会在声压作用下静止在驻波波腹。小心调节声强，关上灯，黑暗中裸眼可以观察到蓝白色的光点，就像夜空中的星星。有兴趣的读者可以网上查到详细的实验步骤 (<http://techmind.org/sl/index.html>)。因为浓硫酸中单气泡声致发光比水中亮 1000 多倍，在这里我们展示浓硫酸中单个氩气泡发光照片，见图 4。

### 5. 声致发光光谱

实验室中可以测量单气泡声致发光光谱，光谱似乎与黑体辐射谱相像。如果把它当作黑体辐射，

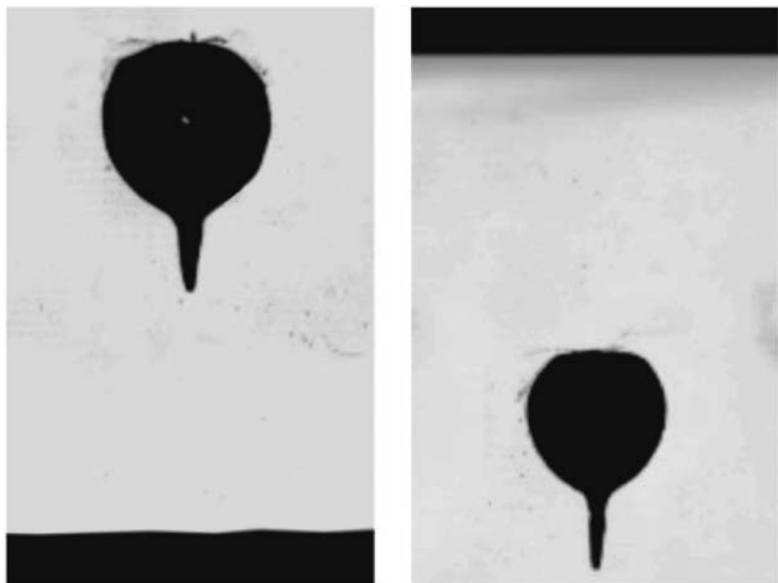


图 2 水中气泡压缩然后反弹时向其下方固体面（左图）和背向上方自由液面（右图）。发射高速液体射流的过程照片（照片经作者允许摘自 PRL. 107, 204501 (2011)）

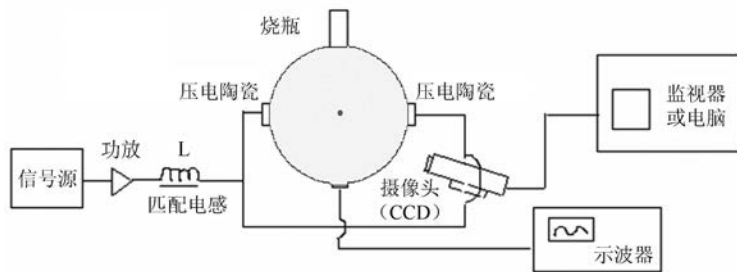


图3 单气泡声致发光示意图

则表观温度大致是1万多度，比太阳表面温度还高。那么气泡内温度真达到这么高吗？实验很难直接测量。因为气泡只有在发光瞬间其内部温度很高，其余时间基本是与环境温度平衡，而实验观察到一次发光持续时间只有几百皮秒。肉眼观察到单气泡声致发光似乎是持续发光，其实是错觉，气泡随声波脉动，一个声波周期发一次短脉冲光，按声波周期不断重复。而且气泡发光瞬间，其半径小于一个微米，目前实验手段还无法在这么短的时间内测量这么小的空间内的温度分布。光谱估计的表观温度其实不准确，因为气泡在发光瞬间，其内部温度是在变化过程中，而且，气泡内部温度也不是均匀的，所以给出的温



图4 浓硫酸(85%)中单个氩气泡声致发光  
(照片经作者允许摘自 Nature Phys. 6, 598 (2010))

度只是某种平均的结果，只有参考意义。目前，只能通过理论计算推测气泡内的温度变化。计算结果显示，气泡发光瞬间，其内部压强达到几万个大气压，温度超过几万度，在这么高的温度下，气体不仅会分解，还会电离。所以，声致发光其实是高温气体发光。在1万到几万度区间主要是电子韧致辐射（带电粒子加速引起光辐射）和复合辐射（离子与电子复合时发射光），附着辐射（电子附着到原子或分子形成负离子过程引起光辐射）和分子或原子电子跃迁线谱辐射。计算表明，温度越高韧致辐射的贡献越大，光谱呈现连续谱特征；温度相对不太高时，原子或分子线谱成分增大。一般在声致发光温度区域，韧致辐射以短波为主，所以，亮气泡发光呈现蓝白色，而惰性气体原子线谱主要集中在低频波段，所以暗气泡通常带有红色。若液体是钠盐溶液，气泡内可能溅进钠原子，激发钠双线，因而有时气泡还会呈现黄色。通过观察声致发光光谱或观察气泡颜色，可以估计气泡温度大致高低。实验发现，在水中大量空化气泡一起发光时，光谱中线谱成分占优，而单气泡声致发光光谱多数情况是连续谱，以此可以推断，单气泡情

形，其达到的高温远高于多气泡发光时其中个体气泡能达到的高温。浓硫酸与水的情况有些区别，图5是浓硫酸中空化氩气泡发光照片，读者可以比较图4和图5，注意图4中只有一个氩气泡，而图5中却是由成千上万个氩气泡组成。近期的理论研究表明，多气泡情形，气泡之间的相互作用其实是抑制空化强度，所以，此时气泡压缩过程受到其他周围气泡的牵制，剧烈程度减弱，气泡内部达到的高温自然比单气泡情形较低。

## 6. 声致发光气泡内的极端条件

有人也许会问，气泡达到几万度，周围的水怎么没有蒸发掉？其实高温持续时间只有几百皮秒，在这个时间内即使是光也只移动几厘米，热根本没有时间传递出去。其实这也是气泡可以升温的道理。由于气泡压缩过程太快，以至于来不及与周围液体交换热量，所以是绝热压缩升温。如果气泡内气体是双原子分子气体或其他多原子分子气体，在气泡绝热压缩过程，由于分



图5 大量空化氩气泡声致发光形成火焰状图案。上方是超声换能器(1 cm 尺度)浸入浓硫酸(85%)中，接近换能器的地方声强大，逐渐随距离声强减弱(照片经作者允许摘自 JACS 131, 6060 (2009))



子解体需要吸收大量的热量，所以温度上升过程减慢，一般只达到几千度高温。在这个温度下只有原子或分子线谱发光，光强很弱，基本不能被肉眼观察到。所以空化气泡发光要求气体是惰性气体，即单原子分子气体。图 3 所示实验中用的是空气泡，空气主要是氮气和氧气，都是双原子分子气体，按上面分析不能发光，但实验还是观察到明显的发光现象。对此哈佛大学的学者给出了解释：空气泡压缩升温，分子分解，产生氮原子和氧原子。此外，气泡膨胀时，还有水蒸气蒸发进入气泡，而在气泡压缩阶段水蒸气在气泡壁凝结。由于气泡压缩过程很快，水蒸气来不及完全扩散到气泡壁，所以气泡发光时还有部分水蒸气余留在气泡内。这部分水蒸气在高温下也发生分解反应，产生氢原子，氧原子及氢氧根分子等。当然，前面提到螺旋桨被空化气泡损坏，部分原因是气泡产生的高速射流或冲击波的破坏，还有部分原因就是这些活性原子对金属的氧化腐蚀作用。气泡内的这些原子和分子，在气泡反弹膨胀时温度下降，化学反应不再是分解反应，而是逆向使这些原本已分解了的原子或分子重新组合成新的分子，比如生成氨分子，它们溶于水。经过几个周期，原来气泡内双原子分子气体，通过化学反应都溶解到周围水里了。空气中还有 1% 左右氩气，它们不参与化学反应，所以最后只剩下氩气和少部分不断进出的水蒸气在气泡内，这其实就是氩气泡。这个氩气蒸馏理论已经被实验所证

实。其他惰性气体也有同样性质。

另一方面，气泡压缩时余留在内的水蒸气分子，会随温度升高解体，吸收热量，影响气泡升温。由于液体蒸汽压越高，进入气泡的蒸汽就越多，压缩过程余留在气泡内的蒸汽也越多。所以，实验观察到，水中空化气泡发光亮度对水温很敏感，水温高，蒸汽压大，气泡发光亮度明显低于水温较低时的亮度。容易推断，蒸汽压低的液体中，空化气泡容易发光。实验发现在低蒸汽压液体中，比如浓硫酸，单气泡声致发光亮度可以大大提高。有些液体虽然蒸汽压低，却过于黏滞，比如甘油或乙二醇，超声波产生空化不强烈。但可以把这类液体装在试管中，加速运动然后急停，液体中产生压强变化使气泡膨胀压缩，也可以观察到发光。此时气泡可以膨胀到几个厘米大，然后压缩发光，亮度比较大，但只有一次发光。这种装置利用磷酸，气泡发光功率有时达到 100 W。或者是利用帕斯卡原理，稀薄气体装在封闭试管一端，中间有阀门，另一端液体敞开向大气，打开阀门瞬间，由于压强差，液体冲压另一端气体，使气体发光，亮度甚至可以照亮物体。这些发光装置中用的是氩气，通常氩气泡比氙气泡或氦气泡亮，因为氩原子电离能低，更容易电离，可以提供更多电子发光。事实上，亮度高并不意味着气泡达到更高的温度。光谱分析以及数值计算显示，这些一次发光装置中，气体发光时温度并不高，有时甚至可能只有几千度。发光亮可能只是因为参与发光的气体

量大。在浓硫酸中声致发光亮度虽然是水中的一千倍，但气泡达到的高温实际差不多。

## 7. 声空化聚变

为什么如此关注气泡内的温度呢？声致发光气泡温度很轻易达到几万度，当然就有人期待更高，再高 3 个量级就达到聚变温度。研究发现，气泡压缩过程与惯性核聚变实验设计原理相似，气泡利用周围液压及惯性压缩中心气体，而惯性核聚变是利用周围物体蒸发反冲压缩中心靶核。如果把气体换成氘气，气泡压缩再强烈一些，是不是可以观察到聚变呢？如果能实现，这可是非常简便的装置，而意义不用多说，因为涉及能源问题。原来以为气泡压缩过程，产生内聚冲击波，冲击波在气泡球心汇聚形成高温等离子体核心。后来考虑热传导、化学反应和电离以后，数值计算显示气泡内即使有冲击波产生，也是弱激波，温度达到 10 万 °C 可能是上限。于是大家想其他各种方法，以期提高气泡内高温。最容易想到的，就是加大驱动声强。但声强过大，气泡不能严格按球对称压缩，压缩过程气泡很快形变，分散破碎。有一个气泡形状不稳定性理论，通过数值计算可以证明，驱动声压有上限。利用气泡团，可以比较大的提高输入声波强度，但气泡团内气泡之间互相抑制，实际加到每个气泡上的声压强度并不高。还有人利用增加环境压强的办法，使液体环境压强达到数十个大气压，然后激发声空化。有人想出双频声波驱动的办法，提高空化强度。

这些方法都有一定效果，但都没有根本的改进。曾有人在《科学》杂志发表文章，声称观察到声空化气泡中发射出来的中子，也就是说气泡内部发生了核聚变，然而很多证据表明这个结果不可靠，多数科学家不相信这个结果。目前看来，声空化核聚变的前景非常渺茫。

### 8. 声空化效应的应用

聚变前景让人挫伤，但在其他领域的应用前途，光明一片。

**声化学：**有些化学反应常温下进度缓慢，需要催化剂或加热。化学家们发现在很多情况下超声空化可以起催化作用，那些可达到高温高压的声空化气泡起关键作用。但这些大都局限于实验室研究，大规模产业应用不多。原因是声空化本身有抑制声空化的作用，将烧瓶中的实验成果推广到工业生产有困难，有些基础问题还没有解决。应崇福院士生前曾大力倡导加强声空化基础研究，极力推动声空化催化技术应用于规模化生产。需要指出的一点是，应用超声空化效应，通常液体都要经过除气。前面提过水蒸气可以进出气泡，惰性气体也可以通过扩散进出气泡，虽然进出量不大，但如果达不到平衡，气泡不能稳定脉动。理论和实验表明，为使微米大小气泡达到平衡，液体含气量越低，要求驱动超声波越强，这就是为什么实验总是要先除气，以保证有较强的超声波输入，从而实现强空化或声致发光。超声空化还可以杀死藻类，改善水质，用于环保。另一个最近比较时髦的研究亮点是利用声空化制备金、银、碳

和氮等纳米颗粒或团簇，不仅产率提高，质量也有大提高。

**生物医药：**利用超声空化产生冲击波和高速射流可以击碎结石，进行微创手术。生物体主要成分是水，所以在人体组织内也可以产生空化效应。人们尝试利用超声空化产生局部高温杀死癌细胞。超声空化可以提高中药萃取效率。最近，人们把药装在人工微气泡内服用或注射，然后在需要释放药物处加上超声，使微气泡破裂释放药物，就好像激光制导导弹，大大减少副作用。还有一项技术是，利用超声空化给细胞打孔，使药物渗入，提高效率。还有人甚至把超声空化清洗功能用于美容。

**军事：**在鱼雷或潜水艇周围产生超气泡，减少阻力，大大提高速度。潜艇被声纳追踪，如何摆脱？陆地上我们通过释放烟雾，阻碍敌人视线。而在海上，我们可以利用气泡幕阻碍声波探测，从而扰乱敌人的监视。

另外，除了前面提到的超声清洗，超声空化也可能应用于管道清理，比如石油管道。

以上只是部分应用，读者也可以尝试利用超声空化特性找到新的应用。

### 9. 结束语

超声空化是不是只剩应用问题呢？其实超声空化还有很多有趣的基础问题需要研究。比如，产生空化的超声波强度阈值如何确定？超声空化有时形成各种图案或结构，气泡之间运动也非常复杂，涉及非线性。超声空化噪声谱显现

混沌特征等。上面提到的很多应用，其中细节并不是都很清楚，即使是声致发光机理也不是完全清楚。前面提到声致发光其实就是高温高压气体发光，但它并不简单，在这个温度和压强范围的气体发光机理并不是完全明了的。按我们现在理解，声致发光应该主要是电子韧致辐射和复合辐射，附着辐射和分子或原子电子跃迁线谱辐射，利用这些发光过程计算声致发光脉冲宽度，总是比实验测量的结果窄很多，计算的光谱其短波成分也比实验值低。氦气泡发光强度计算结果总是比观察结果小很多。最近实验结果显示，实际气泡内电离的电子数比理论估算值大很多。有人认为这是因为气泡压缩到最小时，气体原子之间距离靠近，使电离能降低了。然而原子碰撞导致的电离能下降一般只能达到10%左右。而要使声致发光理论计算符合实验结果，原子电离能至少要求下降50%以上。什么机理能让原子电离能下降这么多呢？这些问题都有待于回答。

（北京清华大学物理系 100084）

