

物质的结构特性对非线性声参量 B/A 的影响

刘杰惠 鲁志劬 龚秀芬

(南京大学声学研究所 近代声学国家重点实验室 南京·210093)

1 引言

非线性声参量 B/A 是非线性声学中的一个基本参量,它定义为声速对压力的依赖关系,是表示声波与媒质的非线性相互作用强弱的物理量,用它可以描述声波在媒质中传播的非线性效应,包括谐波滋生、波形畸变、声饱和等现象。非线性参量 B/A 还与媒质的化学组分有关,根据混合定理可预测不可溶混合物(包括生物软组织)的组分^[1];特别是,由于非线性参量 B/A 表现为弹性参量对应力的依赖性,因而它能反映物质的动力学特性和物质的变化。研究表明,与线性参量相比,非线性参量 B/A 对生物组织的病变状态更为敏感,因而有可能成为新的特征参量应用于医学成像和诊断。

本文着重介绍了非线性声参量 B/A 在反映物质的结构特性方面的一些重要成果,并报导了我们近年来研究物质结构的变化对非线性参量的影响所作的工作及结果。它包括:(1)研究了蛋白质分子结构对非线性参量 B/A 的影响,结果表明 B/A 值能够反映蛋白质分子结构遭变性剂十二烷基硫酸钠(SDS)溶液破坏的程度。(2)利用非线性参量 B/A 研究 SDS 水溶液的液-固相变问题。首次发现 SDS 水溶液在发生液-固相变时 B/A 值随温度变化规律反常,这表明 B/A 值不仅能反映物质结构的变化,而且还可能提供材料的某些新的信息。

2 基本原理

非线性声参量 B/A 定义为媒质的状态方程泰勒展开式中二阶项系数与一阶项系数之比

$$B/A = 2\rho_0 c_0 (\partial c / \partial P)_s \quad (1)$$

其中 ρ_0 是媒质的静态密度, c_0 是小振幅声波的速度, P 表示静压力,下标 s 表示等熵。由(1)式可知, B/A 直接依赖于声速随压力的变化率。(1)式还可表示为:

$$B/A = [\alpha \ 1/\beta] / \partial P)_s - 1 \quad (2)$$

其中 $\beta = 1/(p c^2)$ 是媒质的绝热压缩系数。上式表明 B/A 反映了物质的动力学性质。由热力学关系,(1)式还可写成下式:

$$\frac{B}{A} = 2\rho_0 c_0 \left[\left(\frac{\partial c}{\partial P} \right)_T + \frac{2\alpha T c_0}{C_p} \left(\frac{\partial c}{\partial T} \right)_P \right] \quad (3)$$

其中 $\alpha = 1/V (\partial V / \partial T)_P$ 为热膨胀系数, C_p 为定压比热, T 为绝对温度,因此 B/A 也可被视为热力学中的一个参量。当密度随压力变化很小,只考虑在平面波中传输纵波的情况,式(1)可写成^[2]:

$$B/A = (1/\rho_0 C_0^2) (\partial^2 \sigma / \partial \epsilon^2)_{\epsilon_0} \quad (4)$$

式中 σ, ϵ 为应力和应变。考虑到声速由下式定义:

$$c^2 = (\partial P / \partial \rho)_{\rho_0} = (1/\rho_0) (\partial T / \partial \epsilon)_{\epsilon_0}$$

因此,声速与物质 $\sigma-\epsilon$ 关系的一次微分有关,而 B/A 与 $\sigma-\epsilon$ 关系的二次微分有关。故声速主要反映物质的一次弹性参量值, B/A 反映其弹性参量对应力的依赖性。若说特性参量(ρ, c, β 等)是反映物质组织的静态特性,非线性参量 B/A 则反映其动力学特性。

本文采用改进的热力学方法测量 B/A , 具体原理及装置详见文献[3]和[4], 此处不再赘述。

3 研究结果

80年代以来已有不少国内外声学工作者对生物流体和动物软组织的非线性参量值进行了研究,发现 B/A 能提供物质的结构特性的重要信息。例如,对于固体物质含量相同的生物样品,结构改变时其 B/A 值发生变化,新鲜血液的 B/A 值为 6.1, 自然凝固后为 7.3; 猪全肝的 B/A 值为 7.1, 但是细胞间结构已遭破坏的均浆肝的 B/A 值则降低为 6.6^[3], 而肝硬化时 B/A 值则增至 8.1^[6]。Dunn 等对生物样品在其结构的三个层次上即组织级、细胞级和分子级进行 B/A 的研究表明^[7], B/A 对结构的依赖关系在三个层次上均有发现,其中以组织结构的变化量最为灵敏。为了进一步研究 B/A 参量对物质变化的反映,最近我们在蛋白质分子结构的变化和 SDS 水溶液的液-固相变点处 B/A 的特性这两方面作了研究,获得重要的结果。现分述如下:

3.1 蛋白质分子结构对 B/A 的影响

对蛋白质大分子结构的扰动是由强阴离子去污剂 SDS 溶液来完成的。重量比为 7.5% 的牛血清蛋白(BSA)配制在浓度为 0% ~ 3% 的 SDS 溶液中,不加蛋白质的相应浓度的 SDS 缓冲液作为对照。SDS 缓冲液的 B/A 值和 BSA+SDS 溶液的 B/A 值都随 SDS 浓度的增加而单调上升,如图 1 所示,但两者的差值 $\Delta B/A$ 却随 SDS 浓度的增加而下降,且当 SDS

浓度增加到一定程度时, $\Delta B/A$ 下降的趋势趋向平缓, 如图 2 所示。图 2 表明 SDS 溶液浓度越大, 蛋白质分子结构的破坏程度便越严重, 蛋白质对 B/A 的贡献就越小, $\Delta B/A = (B/A)_{BSA+SDS} - (B/A)_{SDS}$ 反映了蛋白质分子结构未遭破坏的程度。当 SDS 浓度足够大时, 所有的蛋白质分子结构都受到破坏。 $\Delta B/A$ 值达到最小, 并趋于平稳。

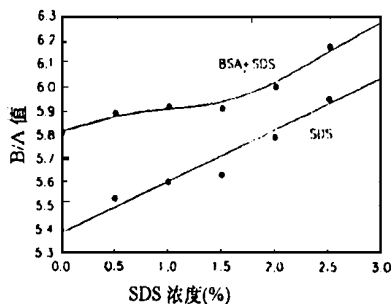


图 1 SDS 缓冲液和 BSA+ SDS 溶液的 B/A 值随 SDS 浓度变化的关系曲线

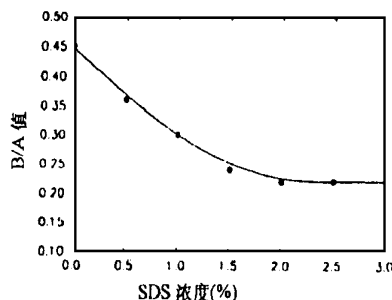


图 2 受 SDS 作用的 7.5% 的牛血清蛋白的 $\Delta B/A$ 值随 SDS 浓度变化的关系曲线

运用 Yoshizumi 的假定^[8]: 含水媒质(包括水溶液和生物软组织)的 B/A 值受自由水和束缚水含量的影响, 且自由水较之束缚水具有较大的 B/A 值, 可对上述实验结果作如下解释: 完整的未受扰动的蛋白质结构是由多肽链在空间盘绕、折叠而构成的紧密结构, 其水溶液中束缚水的含量较少, 自由水的含量占多数, 因此其 B/A 值表现出极大值; 当 SDS 溶液加入, 维护蛋白质空间构象的次级键和二硫键遭到破坏而断裂, 蛋白质的空间结构转化为向外扩展的多肽链, 此时水溶液中包围在多肽链周围的束缚水含量增多, 自由水的含量减少, 从而导致整个蛋白质和 SDS 缓冲液的混合液中蛋白质对非线性参量 B/A 的贡献减小。

3.2 利用 B/A 研究 SDS 溶液的液-固相变

浓度为 1%、2%、3%、4% 的 SDS 溶液分别配制在 0.1M 的磷酸盐缓冲液中, pH 值调到 7.0。我们发

现当溶液内部温度下降到某一特定值时, 原先无色透明的 SDS 溶液开始出现乳白色颗粒, 这表明溶液中有微小的 SDS 固体晶析出, SDS 溶液发生液-固相变, 温度进一步降低, SDS 固体析出更多, 溶液变为较浑浊的乳白色悬浮液, 较长时间后, SDS 晶体沉淀, SDS 水溶液出现分层, 我们对 SDS 溶液在发生上述相变过程中 B/A 值随温度的变化关系进行实验研究, 其结果示于图 3。

一般说, B/A 值随温度的降低而线性减小, 随浓度的增加而增大。但图 3 结果显示, 当液-固相变发生时, SDS 随温度的变化规律明显偏离原来的线性关系。即 SDS 溶液的 $B/A-T$ 曲线恰好在相变点出现一拐点。这说明 B/A 值能够很好地反映 SDS 溶液的液-固相变。作为比较, 不同浓度的 SDS 溶液的声速随温度变化的降温曲线如图 4 所示, 当 SDS 溶液发生液-固相变时声速并不表现明显的变化。从热力学

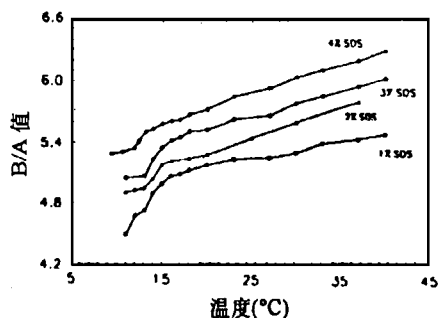


图 3 不同浓度的 SDS 溶液的 B/A 值的降温曲线

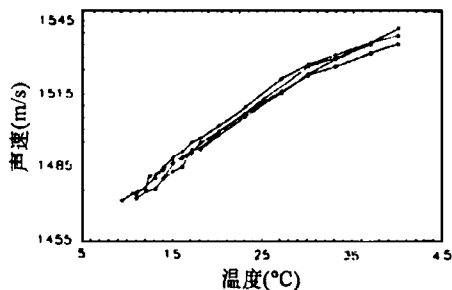


图 4 不同浓度的 SDS 溶液的声速的降温曲线

的观点出发, 由式(2)和(3)可知, B/A 值与 β 、 ρ_0 、 c_0 、 α 、 C_p 、 T 、 $(\partial c/\partial P)_T$ 、 $(\partial/\partial T)_P$ 有关。由实验可知, 在发生液-固相变时 ρ_0 、 c_0 、 T 、 $(\partial/\partial T)_P$ 值均不发生跳变; 根据物理化学理论, 物质在发生一级相变和二级相变时 β 、 α 、 C_p 、 $(\partial/\partial P)_T$ 都发生突变。正是这些物理量在相变点的突变导致 $B/A-T$ 曲线发生拐点。

鉴于非线性参量表示物质弹性参量对应力的依

赖关系,能反映物质动力学的特性,因而当 SDS 溶液发生相变时其结构发生了明显的变化,它反映在非线形参量上出现了明显的拐点(相变点),相变点的温度与观察值一致。可见,非线性参量能反映物质结构的变化,还可能包含着材料特性的更多新信息。

参考文献

- 1 朱哲民,龚秀芬,鲁志劼,刘晓宙. 声学学报,1991; 16(3): 170 ~ 174
- 2 Nobuyuki Ichida, Takuso Sato. J. Acoustics, 1983; 39(8): 521 ~ 530
- 3 Z. M. Zhu, M. S. Roos, W. N. Cobb and K.

Jensen. J. Acoust. Soc. Am., 1983; 74(5): 1518 ~ 1521

- 4 鲁志劼,龚秀芬,朱哲民. 应用声学,1991; 10(3): 5 ~ 9
- 5 X. F. Gong, Z. M. Zhu, T. Shi and J. H. Huang. J. Acoust. Soc. Am., 1989; 86: 1
- 6 X. F. Gong, X. Z. Liu, D. Zhang et al. Chinese J. of Acoustics, 1993; 12: 265
- 7 J. Zhang, M. S. Kuhlenschmidt and F. Dunn. J. Acoust. Soc. Am., 1991; 89(1): 80 ~ 91
- 8 K. Yoshizumi, T. Sato and N. Ichida. J. Acoust. Soc. Am., 1987; 82(1): 302 ~ 305

压电换能器的声非线性*

倪以发 吴文虬 章德

(南京大学声学研究所 近代声学国家重点实验室 南京·210093)

1 引言

近几十年来,在许多领域中非线性效应的理论和应用得到了广泛的重视,如超声成像、声参量阵、无损检测等。这就要求在测量时,需排除系统本身产生的非线性、包括信号源的和声换能器的非线性。因此定量研究压电换能器的非线性,在声学非线性测量领域有重要的实际意义。D. Guyomar 曾经对 PZT Langevin 型换能器的非线性性质进行了测量^[1]。

我们对常用的换能器材料 LiNbO_3 晶体进行了研究。通过测量输入回路中的电流,对其进行谐波分析,以观察换能器本身所产生的非线性大小,即二次谐波信号与基波的振幅比。实验中 LiNbO_3 晶体的边界条件有 2 种,一是自由振动状态,即自由振子;二是压电换能器工作状态,即边缘固定,并带有辐射负载。同时与 Langevin 型换能器进行实验比较。

2 实验系统

我们的实验框图如图 1 所示。因为当换能器本身振动产生非线性时,将引起电流中的非线性谐波的产生。因此我们通过测量回路中的电流,对其进行谐波分析,就可以反映出换能器本身振动的非线性大小。框图中纯阻负载是用来测量低通滤波后出来的谐波,作为参考。

实验选用的样品是 z 方向切割的 LiNbO_3 单晶薄片,尺寸为 $8\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0.911\text{mm}$,在上下两个

端面蒸镀一层铝膜作为电极,激发厚度振动模式,中心频率约为 4.02MHz 。图 2 和图 3 分别是带有水负

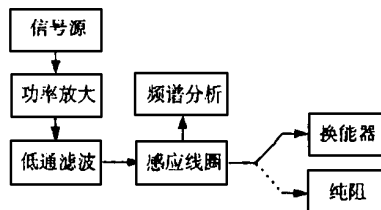


图 1 压电换能器的非线性测量系统框图

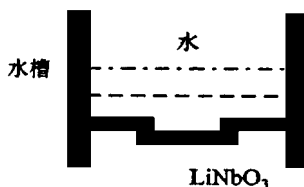


图 2 LiNbO_3 单晶片带水负载测试结构

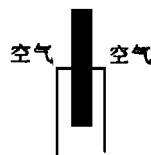


图 3 LiNbO_3 单晶片自由振子

载的 LiNbO_3 单晶片和自由振子 LiNbO_3 单晶片测试结构示意图。用于实验比较的 Langevin 型换能器

* 国家自然科学基金“八五”重点项目资助