

対称性の良い容器に入れた水に超音波を照射して定在音場を発生させる。水中にシリンジなどで微小な気泡を導入すると、気泡は定在音場の腹の部分に捕捉され、音場の圧縮周期に同期したパルス状の発光現象が観測される。この現象はおよそ 10 年前に発見され⁽¹⁾、単泡性ソノルミネッセンス(Single Bubble Sonoluminescence, SBSL と略す)と呼ばれる。スペクトルを測定すると紫外にピークを持ち可視部になだらかな尾を引いたブロードな発光であることが分かる。発光のスペクトルを黒体放射で近似するとおよそ 10000–50000K の温度を示す。黒体温度の不確定性は、水が 200nm より短波長で吸収を持つため、スペクトルの長波長側の広がりから黒体温度を見積っていることによる。発光のパルス幅はおよそ数 10 ピコ秒程度であり、超音波の 1 周期(20 μ 秒程度)と比べると極めて狭い。

発光のメカニズムについてはまだ見解が統一されていないが、主にシミュレーションによる研究から次の 2 つの説が有力である⁽²⁾。(1)収縮する気泡の表面に沿って衝撃波の波面が生じ、気泡の中心に向かって衝撃波が収束したところで気体が電離して微小なプラズマを生じ発光するという説、および(2)気泡が準断熱圧縮により加熱され、気泡全体が熱放射するという説である。前者の説においては原子がイオンと電子に電離して制動放射により発光する。一方後者の説では分子などが熱的に電子励起、高振動励起されて発光すると考えられている。

水中に導入された気泡は当初は大気の組成と同じであるが、SBSL が起こると、高温において窒素、酸素が化学反応により NO_x などに転換して水中に溶出し、不活性なアルゴンおよび絶えず供給される水蒸気のみが気泡中に存在すると考えられている⁽³⁾。この場合、気泡内の水蒸気が化学反応により断熱圧縮の熱エネルギーを効率的に運び去りするため、気泡内温度はスペクトルから見積もられるよりも低い 10000K 程度の温度であると推定されている。さらに SBSL の条件を調節して背景の連続スペクトルが弱くした時に、OH ラジカルの極めて弱い線スペクトル(310nm, $^2\Pi^+ \rightarrow ^2\Pi^+$)を長時間の積分により見出したとの報告がある⁽⁴⁾。これは気泡中で水の熱分解反応が進んでいる証拠と考えられる。

気泡内の物質分布についても考察がなされている。それによると気泡は均質な物質分布ではなく、中心部で軽い分子・原子が集まり、周辺部は重い分子・原子の濃度が濃いという仮説が立てられている⁽⁵⁾。これは気泡の体積が高速で小さくなるため、重い分子・原子は気泡の周辺部に偏るためであると理解されている。またこのようなモデルを支持する実験結果も報告されている。

このように SBSL については、気泡のダイナミクスについての物理的な興味とともに、高温の化学反応場として物理化学的な観点から興味深い。我々は水に表面活性を持つ分子および揮発性の分子を溶かして、気泡内で化学反応を起こすことを試みている。表面活性を持つ分子は気泡の気液界面に集まり、高温にさらされて蒸発し、気泡内で化学反応を起こすと考えられる。観測手段として、SBSL の分光、全発光強度の測定を行った。また気泡にレーザー光を照射して散乱光の強度を観測し気泡半径の時間分解観測を行った。散乱光強度から気泡直径を求めるために、ナノストロボライトからの平行光による気泡の影を CCD カメラで観測して気泡の絶対直径を測定して検定線を求めた。表面活性剤としてアルキル硫酸ナトリウム塩(Na[CH₃(CH₂)_nSO₄)を用い、分子量を変化させて(n=1,5,11)、気泡内物質分布への影響について考察した⁽⁶⁾。また弱酸性、弱塩基性の揮発性の分子である酪酸、プロピルアミンを用いて、pH を変化させたときの SBSL への影響を調べた(Figure 1,3)。

Figure 1 に実験装置の概略を示す。球状の石英セルに表面活性剤を超純水に溶解した溶液を入れた。球状の石英セルに圧電素子(PZT)を対称的に 2 ヶ所に取り付け、ファンクションジェネレーターからの正弦波をアンプで増幅した信号で駆動した。正弦波の振動数は約 52kHz であり、石英セル中にちょうど 2 波長の定在音場を発生させた。シリンジで水中に気

泡を導入した。気泡は音圧により定在波の腹部に捕捉された。SBSL をレンズで集光して光電子増倍管に導き時間分解した全発光強度を測定した。また SBSL を分光器で分光して ICCD カメラでスペクトログラフを測定した。

Figure 2 は酪酸溶液の pH を塩酸および水酸化ナトリウムで変化させたときの全発光強度をプロットしたものである。酪酸の解離定数 pK_a (酪酸)は 4.8 である。 pK_a (酪酸)の付近からアルカリ性側では強い発光が見られるが、酸性側では発光強度が減少する。これはアルカリ性側では酪酸は電離して不揮発性となるために気泡内に取り込まれないが、酸性側では電離しないために気泡中に揮発して化学反応が起こり、気泡の温度が下がるためであると考えられる。Figure 3 はプロピルアミンについて同様の実験を行った結果を示す。 pK_a (プロピルアミン, $pK_a=10.8$)付近を境目として酸性側では発光が強いが、アルカリ側では発光が弱い。これについても酪酸と同様に考えられアルカリ性側で気泡中に揮発するためであると考えられる。

- (1) D.F. Gaitan, et al., J. Acoust. Soc. Am. 91(1992), 3166.
- (2) S. Hilgenfeldt, et al., Nature 398(1999), 402.
- (3) B.D. Storey, PRL 88(2002), 074301.
- (4) J.B. Young, et al., PRL 86(2001), 2673.
- (5) K. Yasui, et al., PRL 63(2000), 35301.
- (6) S. Nakabayashi, CPL 362(2002), 79.

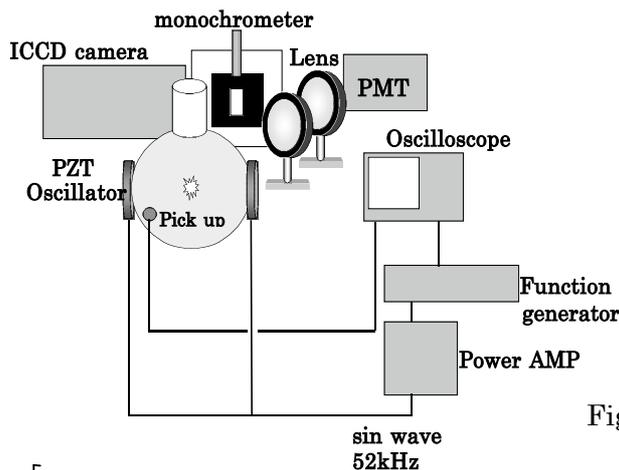


Figure 1 実験装置図

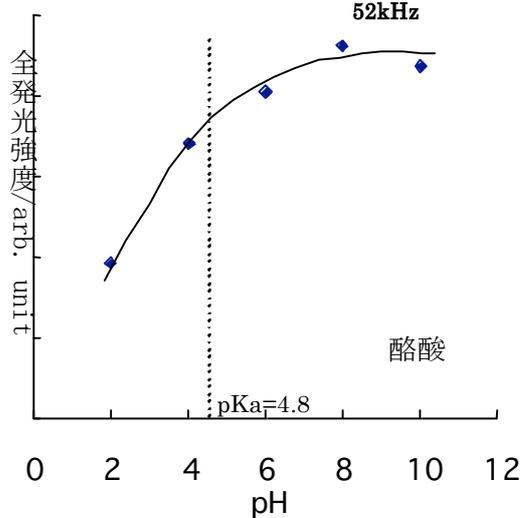


Figure 2 酪酸溶液(0.67mM)における SBSL の全発光強度の pH に対する変化

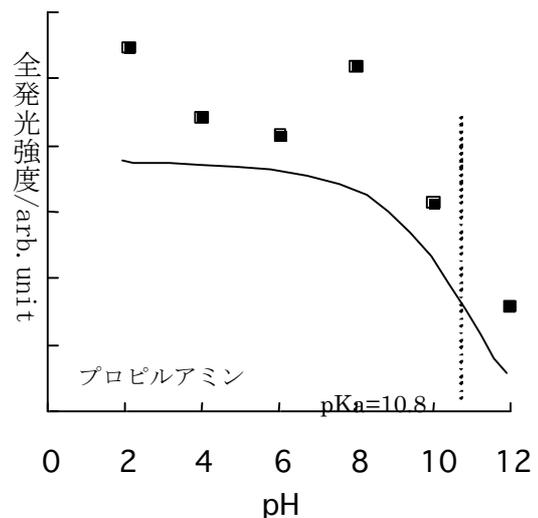


Figure 3 プロピルアミン溶液(0.67mM)における SBSL の全発光強度の pH に対する変化