

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 28 日現在

機関番号：32682

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560056

研究課題名（和文）アルカリ金属原子からのソノルミネセンス機構の解明

研究課題名（英文）Mechanism of sonoluminescence from alkali-metal atoms

研究代表者

崔 博坤（CHOI PAK-KON）

明治大学・理工学部・教授

研究者番号：30143530

研究成果の概要（和文）：

液体中の音響キャビテーション気泡からの発光(ソノルミネセンス)機構について研究した。特に Na, K などのアルカリ金属原子からの発光に注目し、発光スペクトルの溶解ガス依存性、温度依存性、周波数依存性などから発光場所、発光に至るまでの過程を調べた。高速度カメラを用いて気泡ダイナミクスを測定し、発光パルスとダイナミクスの関連も調べた。アルカリ金属発光は、これまで気泡内部の気相、あるいは気泡壁/液体界面の液相のどちらで発光しているか不明であったが、本研究結果から気相から発光していると結論づけた。さらに、発光は気泡内高密度の影響を受けブロードニングとエネルギーシフトした成分と、ブロードニングもエネルギーシフトもしていない成分の 2 つから成ることを解明した。後者の成分は発光機構の更なる解明につながる新しい成果で、今後の研究課題である。

研究成果の概要（英文）：

We have studied a mechanism of light emission from acoustic cavitation bubbles (sonoluminescence). Sonoluminescence from alkali-metal atoms, such as sodium and potassium, have been interested because its emission site is questioned, that is gas phase inside bubble or liquid phase at bubble/liquid interface. Sonoluminescence spectrum were investigated under the conditions of various temperatures, various dissolved gases and various ultrasonic frequencies. High-speed camera was used to study bubble dynamics which are closely related to the occurrence of sonoluminescence. The results of the present study strongly suggest the alkali-metal emission is originated from gas phase inside bubble. Furthermore, two components of Na emission, energy-shifted and broadened line and unshifted narrow line, were observed for the first time. This finding should be clarified in future and will provide a new development of sonoluminescence study.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学，工学基礎・応用物理学一般

キーワード：音響キャビテーション，ソノルミネセンス，アルカリ金属原子発光，塩化ナトリウム，塩化カルシウム，高速度カメラ，気泡

1. 研究開始当初の背景

強力超音波を液体中に放射したときに起こる音響キャビテーション現象は、洗浄、攪拌、乳化、殺菌、金属ナノ材料創製などのソノプロセスや、ガン破壊や遺伝子導入などの医用応用の原理となっている。

音響キャビテーションでは、音波の周期的な圧力により液体中に微小気泡が形成され、気泡が膨張・収縮を繰り返したのち急激に圧壊される。この際気泡内は1万度以上、数百気圧の微小反応場となり、OHラジカル生成、衝撃波放出など種々の作用が起こる。同時にソノルミネセンスと呼ばれる発光現象を示す。ソノルミネセンスは気泡内温度や圧力などの状態を調べるよいプローブとなる。1990年にGaitanとCrumが単一気泡からの発光（Single-Bubble Sonoluminescence, SBSL）を観測して以来、世界中の研究者がその解明に乗り出した。発光スペクトルの測定から気泡圧壊時の温度が約1万度と予想されていたが、最近K.S. Suslickらは、硫酸中でのSBSL測定からアルゴンやアルゴンイオンの電子励起スペクトルを観測した。この結果は気泡内コアが数十万度にも達するプラズマ状態であることを示唆しており、再び発光機構の謎は深まった。

NaCl水溶液からのソノルミネセンスでは、連続スペクトル成分とともに非対称に広がったNa原子発光スペクトル(D線、589nm)が観測された。Na発光の励起機構を調べるため微量のエタノールを混入したところ、急激な消光を示しスペクトル幅が広がった。この結果はNa原子が、従来考えられていた液相ではなく気泡内ガス相で発光していることを示唆している。しかし、どのような経路でNa+イオンが気泡内に入り込み、いかにしてNa原子に還元され電子励起状態になるのかは推測の段階で、実験的証拠はない。スペクトル幅が正確に決定できれば気泡内密度

がわかり、そこから圧力も予測できるのでソノルミネセンス機構解明に大いに役立つ。

2. 研究の目的

本研究では、アルカリ金属原子からのソノルミネセンススペクトル幅や強度を種々の雰囲気ガス、種々の溶媒、100kHzから1MHzの周波数域で測定し、分光データとの比較から気泡内密度を求める。また、アセチレンガスなどで飽和した水からはアセチレンが分解されてできたC₂分子からのスペクトルが観測できるので、2本のスペクトル強度比を観測し、気泡内温度を決定する。密度と温度情報から気泡内圧力も求めることができる。気泡合体・分裂など気泡ダイナミクスが発光に与える影響も超高速カメラを使って調べる。

3. 研究の方法

アルカリ金属塩(NaCl, KClなど)の水、エチレングリコール、硫酸の溶液などで20kHzから1MHzの広帯域にわたってソノルミネセンススペクトルを精密に観測する。そのスペクトル幅から気泡圧壊時のガス密度を決定する。また、アセチレンガスなどを飽和した水溶液のソノルミネセンスからC₂スペクトルを観測し、スペクトル強度比から気泡圧壊時の温度を決定する。密度、温度から圧力を求めることができ、発光機構解明に大きく寄与できる。また、100万コマ/秒の高速度カメラによる気泡シャドウグラフ撮影から気泡径、気泡合体・分裂などのダイナミクスを明らかにしソノルミネセンスの結果と関連させる。

4. 研究成果

アルカリ金属原子を含む溶液からのソノルミネセンスには、連続スペクトル成分に加えてアルカリ金属特有の発光線が含まれる。

その発光機構解明を目的にして、水溶液中の Na 線、K 線の線幅やピーク位置が溶液の温度や溶存ガス (Ar, Xe, He) によってどのように変化するかを調べた。また、硫酸に硫酸ナトリウムを溶解した溶液でも溶存ガスを変えてスペクトル測定を行った。

塩化カリウム水溶液では、15 度から 35 度の温度変化に対して K 線スペクトルの強度は温度とともに急激に減少したが、線幅はほぼ一定であった。気泡内部の水蒸気量は温度とともに増加するので、この実験結果から K 電子励起状態は水分子または水から生成される水素、酸素分子の影響を受けてクエンチされることが分かった。しかし、線幅には影響ないことから K ポテンシャルは影響されない。一方、Ar ガス飽和と Xe ガス飽和では線幅に与える影響が大きかった。特に He ガス飽和では Ar, Xe と異なり K 線がわずかに青方遷移し、スペクトル形状も対称であった。このことは従来のスペクトル研究で知られている結果とよく一致し、アルカリ金属原子と希ガスが直接相互作用して一種の Exiplex を形成していることを強く示唆した。

濃硫酸中にナトリウム (Na) 塩を溶解して超音波を照射し、高輝度な Na 原子発光を示す多泡性ソノルミネセンス (MBSL) を得た。MBSL は青色と橙色の発光がキャビテーション気泡経路上の異なる位置に現れた。ストロボ観察により、気泡が微小な気泡を吐き出す時に Na 原子発光が生じていると推察された。Na 線のスペクトル幅は水と硫酸でほぼ等しく、それより見積もった気泡内の温度・圧力は 2000 K・100 atm 程度であった。

アルカリ金属の発光機構解明を目的にして、Na 線の発光パルス幅の測定を行った。シングルバブルソノルミネセンスの発光パルス幅は 60-250ps であることが知られ、その研究から黒体輻射モデルでは説明できず、プラズマの制動輻射モデルと合うことが分かっている。Na 線に関してはこれまでエチレングリコール (EG) 溶液中でパルス幅が 60ns と 2 桁も大きいことが報告されている。

今回 EG に NaCl を溶解した溶液でソノルミネセンスを観測し、パルス幅を 4G/s sampling オシロスコープと高速応答フォトマルで測定した結果、従来の報告とは異なりマルチピークパルスとシングルパルスが観測され、個々のパルス幅は約 400ps であることが明らかとなった。連続発光成分と Na 発光のパルス幅は同程度であることも分かった。

マルチピークパルスの原因を探るため高速度カメラと高速度発光動画による気泡ダイナミクス観測を行ったところ、数百マイクロンの大きな気泡が微小気泡に分裂して発光し、膨張時には一つに合体する。この結果から、溶液中の Na イオンは気泡分裂の際に

droplet 状態で気泡内に入ることが明らかになった。気泡内での高温のため Na 原子になることが想像される。

界面活性剤 SDS (Sodium dodecyl sulfate) を溶解した水溶液からの Na 発光について調べた。また、ホーン型振動子を用いたときの Na 線発光形状についても研究した。

NaCl 水溶液では 1M 程度の高濃度でしか Na 発光は起きないが、SDS 水溶液では 10mM という低濃度で Na 発光が観察される。これは、気泡壁に SDS 分子が吸着し、その周囲に SDS から電離した Na イオンが引き寄せられ、気泡周囲の Na 濃度が高くなるからである。SDS 溶液からの Na 発光スペクトルの時間変化を測定した結果、超音波印可時間とともにスペクトルが変化し、Na 発光成分にも線幅の細かい成分、線幅が太くてピークシフトした成分の 2 種類があることがわかった。はじめは両者が同程度の大きさで観測されるが、時間とともに細かい成分が消滅する。気泡に吸着した SDS 分子が徐々に気泡内に入って分解され、CO などの分子になる結果、分解ガスと Na 原子が相互作用して消光するからであると推察した。このことを裏付けるため、二酸化炭素ガスを混入した NaCl 水溶液で、発光スペクトルの濃度依存性を測定したところ同様な現象が観測された。これらの結果は、本課題研究でこれまで示唆してきた「Na 原子発光の起源は気泡内のガス相である」というモデルとよく一致する。

ホーン型振動子の先端からは、定在波型と比べて非常に強い超音波を放射することができる。NaCl 水溶液ではホーン先端からの Na 発光形状はくさび形であったが、粘性の高いエチレングリコール溶液では球状の Na 発光形状であった。これは溶液の粘性の違いによって気泡の生成や振動が異なるためであることが高速度カメラ映像から示唆された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

1. P.-K. Choi, Y. Sawada and Y. Takeuchi, "Multibubble sonoluminescence pulses from Na atoms in viscous liquid" *J. Acoust. Soc. Am.* 131, EL413-419(2012)査読有り
2. K. Yoshida, T. Fujikawa and Y. Watanabe, "Experimental investigation on reversal of secondary Bjerknes force between two bubbles in ultrasonic standing wave" *J. Acoust. Soc. Am.*, 130, pp.135-144(2011) 査読有り
3. 崔 博坤, ソノルミネセンス—音から光を生み出す— 電子情報通信学会誌, 93,

pp. 468-472 (2010) (解説)

4. Shin-ichi Hatanaka, Shigeo Hayashi, and Pak-Kon Choi, "Sonoluminescence of Alkali-Metal Atoms in Sulfuric Acid: Comparison with That in Water," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 49, no. 7, 07HE01 (5 pages), 2010, 査読有り
5. Shogo Abe and Pak-Kon Choi, "Spatio-Temporal Separation of Na-atom Emission and Continuum in Sonoluminescence" Jpn. J. Appl. Phys. 48, 07GH02(3 pages) (2009)査読有り

[学会発表] (計 40 件)

1. P.-K. Choi and S. Deno, "High-speed observation of bubble dynamics influenced by surfactant molecules" Acoustics 2012 Hong Kong, 3aPA10, (Hong Kong, 2012/05) J. Acoust. Soc. Am. 131, (4) Part 2, 3385(2012)
2. Y. Hayashi and P.-K. Choi, "Two components of Na atom emission from collapsing bubbles in surfactant solutions" 19th Intern. Sym. Nonlinear Acoust. 3pA12, (2012/5, Tokyo)
3. 永井修平, 林 悠一, 崔 博坤 "OHラジカルからのソノルミネセンスと気泡運動" 第59回応用物理学関係連合講演会, 18a-C3-10, 2012年03月.
4. 泉野 香奈, 青柳 将史, 浅川 誠, 崔 博坤, 山本 健, "定在波におけるソノケミルミネセンス発生時の気泡挙動及び音場の光学的可視化" 日本音響学会春季研究発表会講演論文集 pp.1395-1396,2012年3月.
5. 李 香福, 崔 博坤, 池田 敬, 新堀 健二 "トマトの表面波速度" 日本音響学会春季研究発表会講演論文集 pp.1385-1386,2012年3月.
6. 久米麻希子, 崔 博坤, "塩化カルシウム溶液からのソノルミネセンス" 日本音響学会春季研究発表会講演論文集 pp.1393-1394, 2012年3月.
7. 出野 翔大, 崔 博坤, "高速度映像で見た音響バブルへの界面活性剤の影響" 電子情報通信学会超音波研究会, IEICE Technical Report, US2011-70, pp.27-30.
8. Takaaki Yamada and Pak-Kon Choi, "Sonoluminescence from viscous liquids using horn-type transducer" Proc. of Symp. on Ultrasonic Electronics, Vol. 32 (2011) pp. 385-386.
9. Shota Deno and Pak-Kon Choi "High-speed observation of cavitating bubble diameter in surface active SDS solutions" Proc. of Symp. on Ultrasonic Electronics, Vol. 32 (2011) pp.

519-520.

10. Yuta Takeuchi and Pak-Kon Choi "High-speed observation of acoustic bubbles in highly-viscous liquids" Proc. of Symp. on Ultrasonic Electronics, Vol. 32 (2011) pp. 391-392.
11. Yuichi Hayashi and Pak-Kon Choi, "Sonication-time dependence of sonoluminescence spectrum from Na atom in surfactant solutions" Proc. of Symp. on Ultrasonic Electronics, Vol. 32 (2011) pp. 39-40.
12. S. Deno and P.-K. Choi, "Direct observation of the diameter distribution of cavitating bubbles in SDS surfactant solutions " Proc. The 20th annual meeting of the Japan Society of Sonochemistry & The International workshop on Advanced Sonochemistry, pp.92-94. (2011/11, Nagoya).
13. Y. Hayashi and P.-K. Choi, "Sonication time and impurity effects of sonoluminescence from Na atom in surfactant solutions " Proc. The 20th annual meeting of the Japan Society of Sonochemistry & The International workshop on Advanced Sonochemistry, pp.18-19. (2011/11, Nagoya).
14. 泉野, 青柳, 浅川, 崔, 山本 "ソノケミルミネセンス発生時の気泡挙動及び音場の光学的可視化" 日本音響学会秋季研究発表会,2011年9月.
15. 竹内優太, 崔 博坤 「粘性液体中での音響キャビテーション気泡の高速度観察」日本音響学会講演論文集 (2011/3, 早稲田大) pp.1423-1424.
16. 崔 博坤, 招待講演「音響キャビテーションとソノルミネセンス」, 日本音響学会講演論文集 (2011/3, 早稲田大) pp.1644-1647.
17. P.-K. Choi and Y. Hayashi, "Sonoluminescence from alkali-metal atoms in various solutions" 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, (Hawaii, 2010/12).
18. Y. Hayashi and P.-K. Choi, "Effects of rare gases on MBSL spectrum of K atom emission" Proc. 20th Inter. Congress on Acoustics, (Sydney, 2010/08)pp.248-251.
19. Y. Sawada, Y. Takeuchi, P.-K. Choi, "Multibubble sonoluminescence pulse from Na atom in viscous liquid" Proc. 20th Inter. Congress on Acoustics, (Sydney, 2010/08)pp.540-543.
20. 澤田陽介, 崔 博坤, 「粘性液体からの特異な Na ソノルミネセンスパルス」第 19 回ソノケミストリー討論会講演論文集, (2010/10, 東京工大) pp.65-66.
21. Y. Sawada and P.-K. Choi, "Sonoluminescence

- from Na atom and characteristic bubble dynamics in ethylene glycol solution” Proc. Symp. Ultrasonic Electronics,31(2010, Meiji Univ.) pp.369-370.
22. Y. Hayashi and P.-K. Choi, "Mechanism of sonoluminescence from K atom in aqueous solution" Proc. Symp. Ultrasonic Electronics, 31(2010, Meiji Univ.) pp.95-96.
 23. 出野翔太, 崔博坤「界面活性剤 SDS による音響キャビテーション気泡径への影響」日本音響学会講演論文集 (2010/9, 関西大) pp.1191-1192.
 24. 山田恭旦, 崔博坤「ホーン型振動子を用いたエチレングリコール中アルカリ金属原子からのソノルミネセンス」日本音響学会講演論文集 (2010/9, 関西大) pp.1269-1270.
 25. 澤田陽介, 崔博坤「エチレングリコール中 Na 原子からのソノルミネセンスパルス幅」電子情報通信学会超音波研究会、IEICE Technical Report, US2010-32, pp.5-8.
 26. 畑中信一、林茂雄、崔博坤 “硫酸中のアルカリ金属原子のソノルミネセンス:水中との比較” Proc. Symp. Ultrason. Electronics, 30(2009)pp.13-14. 2009年.
 27. P.-K. Choi and T. Furukawa, "High-speed observation of cavitation burst generated by focused ultrasound" Proc. Symp. Ultrason. Electronics, 30(2009)pp.125-126. 2009年
 28. 崔博坤, 古川 剛, 「集束超音波によるキャビテーションバースト」電子情報通信学会超音波研究会2009年11月, 信学技報US2009-78, pp.39-42.
 29. 林悠一, 崔博坤「K原子ソノルミネセンスの周波数・温度・溶存ガス依存性」第18回ソノケミストリー討論会, 2009年10月, pp.101-102.
 30. 澤田陽介・崔博坤「種々の液体からのソノルミネセンスパルス幅の測定」第18回ソノケミストリー討論会, 2009年10月, pp.65-66.
 31. 大館祐介・崔博坤・平岡和佳子, 「MHz超音波により誘導されるU937細胞のシグナルトランスダクション」第18回ソノケミストリー討論会, 2009年10月, pp.41-42.
 32. 崔博坤, 古川剛「1 MHz 集束超音波によるキャビテーションバースト」日本音響学会講演論文集, 2009年9月, pp.1223-1224.
 33. 澤田陽介, 崔博坤「ソノルミネセンスによるNa原子発光パルス幅の異常性」第70回応用物理学学術講演会, 2009年9月 第1分冊, p.407
 34. Shin-ichi Hatanaka, Shigeo Hayashi, and Pak-Kon Choi, “Difference in sonoluminescence temperature and bubble dynamics between Na* and C₂ emission bubbles,” The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Hawaii Convention Center (アメリカ・ハワイ), 2010年12月15日 (招待講演).
 35. Shin-ichi Hatanaka, Shigeo Hayashi, and Pak-Kon Choi, “Frequency Effects on Sonoluminescence of Alkali-Metal Atoms in Sulfuric Acid,” 20th International Congress on Acoustics (ICA 2010), Sydney Convention Centre (オーストラリア・シドニー), 2010年8月25日.
 36. 畑中信一、林茂雄、崔博坤、“超音波ホーンと洗浄器のソノルミネセンスの比較”第34回非線形音響研究会、加藤科学振興会軽井沢研修所、2010年7月29日.
 37. Shin-ichi Hatanaka, Shigeo Hayashi, and Pak-Kon Choi, “Cavitation Dynamics and Sonoluminescence of Alkali-Metal Atoms in Sulfuric Acid: Comparison with Water,” 12th Meeting of the European Society of Sonochemistry (ESS12), Panorama Hotel (ギリシャ・クレタ島), 2010年6月2日.
 38. 畑中信一、林茂雄、崔博坤、“硫酸中のアルカリ金属原子のソノルミネセンス:水中との比較”第30回超音波エレクトロニクス基礎と応用に関するシンポジウム、同志社大学、2009年11月18日.
 39. 畑中信一、林茂雄、崔博坤、“化学活性気泡のソノルミネセンスとダイナミクス”第18回ソノケミストリー討論会、長岡技術科学大学、2009年10月24日.
 40. 畑中信一、林茂雄、崔博坤、“水と硫酸のソノルミネセンスの比較”第54回音波と物性討論会、東京大学生産技術研究所、2009年10月22日.
- [図書] (計1件)
- P.-K. Choi, “Sonoluminescence of inorganic ions in aqueous solutions” in Theoretical and Experimental Sonochemistry Involving Inorganic Systems” eds. Pankaj and M. Ashokkumar (Springer, 2010) pp.337-356
- [その他]
ホームページ等
http://www.isc.meiji.ac.jp/~pkchoi/Prof_sai.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

崔 博坤 (CHOI Pak-Kon)

明治大学理工学部

教授

研究者番号 : 30143530

(2) 研究分担者

畑中 信一 (HATANAKA Shin-ichi)

電気通信大学・大学院情報理工学研究科・

助教

研究者番号 : 40334578

(3) 連携研究者

渡辺 好章 (WATANABE Yoshiaki)

同志社大学生命医科学部

教授

研究者番号 : 60148377