

硫酸中のアルカリ金属原子のソノルミネッセンス：水中との比較

Sonoluminescence of Alkali-Metal Atoms in Sulfuric Acid: Comparison with Water

畑中信一^{1†}, 林茂雄¹, 崔博坤² (¹電通大 量子・物質工; ²明大 理工)

Shin-ichi Hatanaka^{1†}, Shigeo Hayashi¹ and Pak-Kon Choi² (¹Dept. of Appl. Phys. Chem., Univ. of Electro-Comm.; ²School of Sci. Tech., Meiji Univ.)

Intense orange Na* emission was observed in different spatial locations from blue emission during multibubble sonoluminescence in sulfuric acid. The color change from blue to orange observed along the streamer in the filamentous structure of a bubble cloud. By stroboscopic observation, the Na* emission seemed to occur when a large bubble ejected tiny bubbles toward a pressure node after bubble coalescence around a pressure antinode. Comparing a high resolution Na* spectrum of sulfuric acid with water, the full width at half maximum of the spectra were almost the same, where the estimations of the temperature and pressure inside the bubbles were 3300 K and 390 atm. The intensity of Na* emission in sulfuric acid increased at lower frequency in contrast to the water case.

1. 緒言

濃硫酸中のソノルミネッセンスは、著しく発光強度が大きい（水の 1500 倍以上）のに加えて、水では現れない希ガスの原子スペクトルが観測されるため、それらを利用して新たな知見が次々に得られてきている¹⁾。最近、硫酸中のシングルバブル・ソノルミネッセンス(SBSL)から、塩として溶解しているアルカリ金属原子の発光(Na, K)が観測された²⁾。SBSL とマルチバブル・ソノルミネッセンス(MBSL)の大きな違いの一つに、MBSL では Na 発光が観測されるが、SBSL では観測されないというものがある³⁾。硫酸中で報告された Na 発光を示す SBSL は、ランダムでカオス的な挙動をしている。これにより、その著者らは金属イオンが気泡内へ入るメカニズムとして、気液界面が乱れてマイクロジェットや液滴として入るモデルを支持している。しかし、このモデルを実証するためには、さらなる研究が必要である。

本研究では、アルカリ金属塩を溶解した硫酸中の MBSL を調べる。硫酸中の MBSL においても Na 発光が観測されるのはもちろんのこと、連続スペクトルとは明らかに異なる位置で発光することが観察される⁴⁾。同様のことは水中においても観測されることを著者の 1 人、崔らは報告した⁵⁾。そこで、それぞれ対応した位置での MBSL のスペクトルを測定するとともに、気泡ダイナミクスを観察する。そして、硫酸と水の場合について比較検討する。

2. 実験

ファンクション・ジェネレーターからの連続正弦波信号をパワーアンプで増幅し、ボルト締めランジュバン型振動子で超音波に変換した。発光を観察して撮影するとともに、モノクロメーターによる分光光を高感度冷却 CCD 検出器を用いてスペクトル測定した。また、ストロボ法による気泡の観察⁶⁾を行った。

硫酸溶液は、97%硫酸に 1 mol/L の濃度となるように Na₂SO₄ を加えて、真空中で攪拌しながら十分な時間脱ガスし、その後、希ガス雰囲気下でさらに十分な時間攪拌しながら

ガス溶解させたものを用いた。一方、水溶液は、Na⁺イオン濃度を合わせるため 2 mol/L の NaCl 水溶液を用いた。

3. 結果と考察

Fig.1 にデジタルビデオカメラで撮影した周波数 45 kHz の硫酸中 MBSL の連続した 2 フレームを示す。フレームの上下に水平方向に存在するのが青白い発光であり、その中間に、垂直方向に数本の細線状に存在するのが橙色の発光である。青白い発光が生じている場所が定在波の音圧の腹であり、その中間が音圧の節になっていた。なお、水平方向の発光の間隔は 7 mm であった。

橙色と青色のそれぞれの領域において、石英製光ファイバーを通してのスペクトル測定を行った。結果を Fig.2 に示す。光ファイバーの

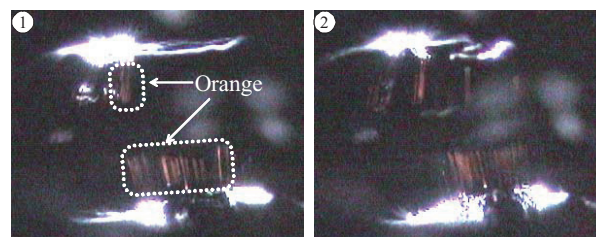


Fig.1 MBSL in 1 M Na₂SO₄ sulfuric acid solution under Xe. Two consecutive frames at 1/15 s frame rate are shown, where the center of each frame is the position of a pressure node.

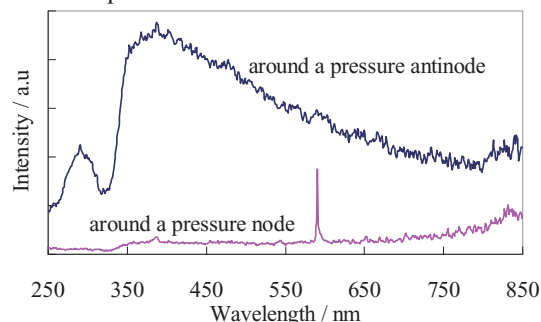


Fig.2 MBSL spectra in the orange region around the pressure node and the blue one around the antinode.

先端の位置を、Fig.1 に示した下側の青色の発光領域で測定したスペクトルでは、連続スペクトル成分が非常に強い。しかし、その中に Na 原子発光は確認できない。一方、橙色の発光領域では、連続スペクトル成分はほとんどないが、590 nm に Na 原子の線スペクトルが確認できる。目視による観察と同様に Na 原子発光と連続スペクトルの発光は完全に分離した位置で生じていることが確認できる。

Fig.3 にストロボによる気泡挙動の観察を行った結果を示す。画像は橙色の発光が観察された領域に視野を合わせたものである。この領域では、小さな気泡が縦に連なっている像が多く観察された。その中で、Fig.3 に示した画像は、小さな気泡が大きな気泡とともに写っていた連続する 2 フレーム(1/30)ずつを選んだ。大きな気泡は小さな気泡を噴き出して、噴き出した方向と反対方向に移動している。各フレームで音圧の節方向が上側、音圧の腹の方向が下側である。目視では音圧の腹から節へ気泡が移動しているように見えるが、反対方向に移動している気泡(下側 2 画像)もあることがわかる。発光分布との対応から、噴出された小さな気泡が Na 原子発光を示すと考えられる。

Fig.4 に高分解能の Na 原子スペクトルの硫酸と水の比較を示す。両者の線幅がほとんど等しいことがわかる。この半値幅より求めた気泡内の温度・圧力は、3300 K・390 atm であった。

硫酸中の Na 原子発光は、40 kHz 付近の比較的低い周波数なら色の違いとして発光位置が区別できた。しかし、100 kHz 以上の周波数では、裸眼で橙色が確認できなくなり、全体が青白く光っているように見えた。この結果は水の場合と逆の傾向であった。Fig.5 に硫酸の場合の周波数 37 kHz と 137 kHz のスペクトルを示す。Na 原子発光は 137 kHz でも存在することがわかる。しかし、その強度は 37 kHz に比べると著しく小さい。

4. 結言

硫酸中の MBSL において高強度のアルカリ原子発光を観測した。Na 原子発光は橙色領域として青白い領域の連続スペクトル成分とは異なる位置で観察された。ストロボ法による気泡観察より、Na 発光は大きな気泡が噴出した小さな気泡列によって生じていると推察された。Na 発光スペクトルの線幅は硫酸と水でほぼ等しく、半値幅による気泡内温度・圧力は 3300 K・

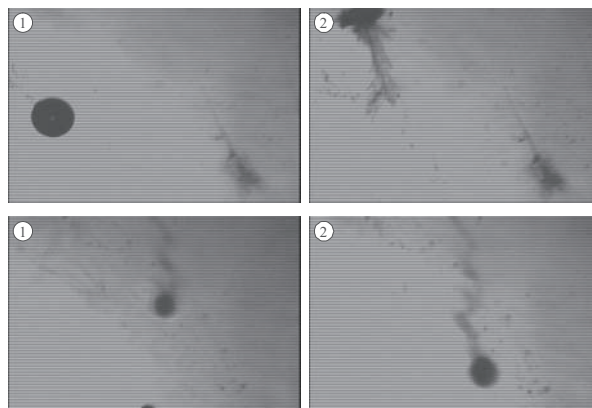


Fig.3 Two consecutive stroboscopic images at 1/30 s in the region of Na* atom emission around a node.

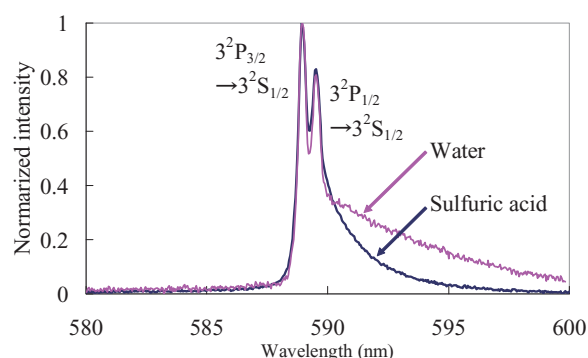


Fig.4 Comparison of a high-resolution Na* spectrum of sulfuric acid at 32 kHz with water at 150 kHz.

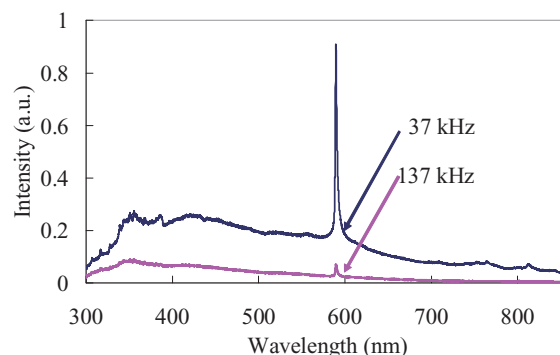


Fig.5 MBSL spectra in sulfuric acid at 37 and 137 kHz.

390 atm と見積もられた。Na 発光強度の周波数依存性は、硫酸と水で逆の傾向があった。

謝辞

本研究の一部は科学研究費補助金(基盤研究(C)21560056)の研究助成を受けて行われた。

引用文献

- 1) 例えば、D.J. Flannigan et al., Nature, **434** (2005) 52; Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 204301.
- 2) D.J. Flannigan et al., Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 134301.
- 3) T.J. Matula et al., Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 2602.
- 4) S.Hatanaka et al. AIP Conf. Proc. **1022** (2008) 205; H.Xu et al., J. Am. Chem. Soc. **131** (2009) 6060.
- 5) S. Abe and P.K.Choi, Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 07GH02.
- 6) T. Kozuka et al., Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 3248.