

## ソノルミネッセンスの発光機構

早稲田大学理工学部物理学科

安井 久一

### 概要

単泡性ソノルミネッセンス条件下で、ホットスポット説に基づいた気泡収縮のコンピュータシミュレーションを行った。その結果、単泡性ソノルミネッセンスが、従来言われてきた球形の衝撃波の気泡中心での収束による局所的な発光（局所的にできたプラズマからの発光）ではなく、気泡全体が準断熱圧縮で加熱されて作られる気泡全体からの熱輻射であることが分かった。

### 1. 序論

1988年、アメリカのガイタンは初めて単泡性ソノルミネッセンス (Single-Bubble Sonoluminescence (SBSL)) の実験に成功した [1,2]。SBSL は、超音波照射下の液体中にたった1つの気泡を作ったとき、超音波の圧力振動に伴いその気泡が膨張、収縮をくり返すが、その収縮のたびに発光する現象のことである。その発光のパルス幅は50ps-250psと言われている [3,4]。発光スペクトルは特性線をもたない黒体輻射型の連続スペクトルで、温度にすると6,000K-50,000Kに相当する [5-7]。

SBSLの発光メカニズムとしては、球形の気泡が収縮する際に気泡内部に球形の衝撃波が成長し、最終的に気泡の中心に収束してそこでのエネルギー密度、すなわち温度が著しく上昇し、気体がプラズマ化してはぎ取られた電子が熱運動をするときに加速度を受けて制動放射を起こす（熱的な制動放射）といわれてきた [1,8-11]。しかしながら、コルドメノスら [12] は、熱的な制動放射ならば検出されるはずのマイクロ波が実験で検出されなかったと報告している。また、ウェニンガーらは [13]、SBSLの発光強度の角度分布の測定から、SBSL気泡が発光時に球形からずれて楕円体になっていると報告した。彼らは、その楕円体の楕円度（長径／短径－1）が約20%に達することがあるとしている。これは、衝撃波説と矛盾する。なぜなら、衝撃波が気泡中心に収束するためには、衝撃波が完全に球対称でなければならないが、そのためには気泡自身も完全に球対称でなければならないからだ。さらにウェニンガーらは最近 [14]、固体表面に付着させた半球状の単一気泡からソノルミネッセンスを観測し、そのスペクトルが通常の単泡性ソノルミネッセンスのものと酷似していることを報告している。この結果は、固体表面上の半球形の気泡のソノルミネッセンスも通常の単泡性ソノルミネッセンスと同一の発

光機構であることを示唆しており、衝撃波説と矛盾する。なぜなら、固体表面上の半球状気泡の収縮は、接触面での摩擦により球対称から大きくずれていると考えられるからだ。

その他、理論の上からも衝撃波説に批判的な結果が報告されている。まず、ヴォンとスゼリ [15] は、衝撃波説を裏付けるとされる今までの数値シミュレーションでは無視されてきた気泡内部の気体の熱伝導と粘性の効果を取り入れたシミュレーションを行い、気泡内部に衝撃波が生成しないと報告した。これは、気泡周囲の液体との熱伝導により、気泡壁周辺の温度が気泡中心の温度より著しく低くなり、局所的な音速が気泡中心よりも気泡周囲の方が小さくなるためだ [16]。衝撃波が成長するためには、衝撃波の後方での音速が前方での音速を上まわる必要があるからだ。クオクラ [17] とユアンら [18] も理論的に同様な結論を得ている。

以上のことから、単泡性ソノルミネッセンスが、収縮時に準断熱圧縮で気泡全体がほぼ一様に加熱し発光するというホットスポット説で説明できる可能性がある。本研究では、気泡内外での熱伝導、気泡壁での水の非平衡な蒸発、凝縮、そして気泡内部での化学反応の効果を取り入れて、ホットスポット説に基づいた気泡収縮のコンピュータシミュレーションを行った。

## 2. モデル

気泡内では、温度は気泡壁周辺の薄い境界層を除いて空間的に一様と仮定する。境界層の厚さは、 $n\lambda$  ( $n$  は定数 ( $n=7$ )、 $\lambda$  は気体の平均自由行程) とする [19]。本計算では、空気の溶けた水中の単泡性ソノルミネッセンス気泡がほとんどアルゴンだけでできているというローゼの仮説 [20] に基づいて、アルゴン気泡に対する計算を行った。本計算では、超音波照射下の水中にたった一つ球形の気泡が存在する場合を考える。気泡内の気体は、アルゴン、水蒸気と少量の化学反応生成物からなる。圧力は、気泡内で空間的に一様とした。気泡半径 ( $R$ ) の方程式としては、次のレイリー、プレッセットの式を用いた [21]。

$$\begin{aligned} R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 \\ = \frac{1}{\rho_{L,\infty}} \left( p_B - p_s \left( t + \frac{R}{c_\infty} \right) - p_\infty \right) \\ + \frac{R}{c_\infty \rho_{L,\infty}} \frac{dp_B}{dt} \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、ドットは時間微分を表し、 $\rho_{L,\infty}$  は気泡から十分離れたところでの水の密度、 $p_B$  は気泡壁での液体側の圧力、 $p_s(t)$  は超音波の圧力、 $c_\infty$  は十分遠方での液体中の音速、そして  $p_\infty$  は外圧である。

気泡内気体の状態方程式としては、ファンデルワールスの状態方程式を用いた。気泡内の温度は次式より求める。

$$E = \frac{n_{Ar}}{N_A} C_{V,Ar} T + \frac{n_{H_2O}}{N_A} C_{V,H_2O} T + \frac{T}{N_A} \sum_{\alpha} n_{\alpha} C_{V,\alpha} - \left( \frac{n_t}{N_A} \right)^2 \frac{a}{V} \quad (2)$$

ここで、 $E$  は気泡内部の熱エネルギー、 $n_{Ar}(n_{H_2O})$  は気泡内のアルゴン (水) 分子の数、 $N_A$  はアボガドロ数、 $C_{V,Ar}(C_{V,H_2O})$  はアルゴン (水) の定積モル比熱、 $\alpha$  は  $OH, O_2, O_3, HO_2, H_2O_2, H_2, H, O$  といった化学反応生成物を表し、和はそれら全てについてとる。そして、 $n_t$  は気泡内の気体分

子の総数、 $a$  はファンデルワールス定数、 $V$  は気泡の体積である。気体のモル比熱は、 $R_g$  を気体定数とすると、単原子分子 ( $Ar, H, O$ ) は  $\frac{3}{2}R_g$ 、2 原子分子 ( $OH, O_2, H_2$ ) は  $\frac{5}{2}R_g$ 、そしてその他の気体は  $\frac{6}{2}R_g$  とした [22]。気泡の熱エネルギーの時間  $\Delta t$  の間の変化量 ( $\Delta E$ ) は、次式で計算する。

$$\begin{aligned}\Delta E &= -p_g \Delta V + 4\pi R^2 \dot{m} e_{H_2O} \Delta t \\ &\quad + 4\pi R^2 \kappa \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R} \Delta t \\ &\quad + \frac{4}{3} \pi R^3 \Delta t \sum_{\gamma} (r_{\gamma b} - r_{\gamma f}) \Delta H_{\gamma f} \\ &\quad + \left[ -\frac{3}{5} M \dot{R} \ddot{R} \right] \Delta t\end{aligned}\quad (3)$$

ここで、 $\dot{m}$  は気泡壁での水の蒸発率、 $e_{H_2O}$  は蒸発、凝縮する水一分子によって運ばれるエネルギー、 $\kappa$  は気泡内気体の熱伝導率、 $r_{\gamma f}(r_{\gamma b})$  は  $\gamma$  という化学反応の正方向 (逆方向) の単位体積、単位時間当たりの反応率、 $\Delta H_{\gamma f}$  は正方向の反応におけるエネルギー変化 ( $\Delta H_{\gamma f} < 0$  のときが発熱反応)、そして  $M$  は気泡内気体の総質量である。式 (3) の右辺第一項は気泡周囲の液体からの  $p V$  仕事を表す。第二項は、蒸発または凝縮する水分子によって運ばれるエネルギーを、第三項は熱伝導、第四項は化学反応熱を表す。最後の項は、気泡収縮が止まる際に、気泡内の気体をもつ運動エネルギーが熱に変わる効果をあらわし、括弧はこの項を正のときだけ考慮し、負の時は 0 にすることを意味する。気泡外部の液体中の熱伝導と化学反応の計算方法は文献 [21] と [23] に表してある。

### 3. 計算結果

数値シミュレーションは、単泡性ソノルミネッセンスの条件下 [24] で行った。気泡の初期半径は  $5\mu m$ 、超音波の振幅と振動数は 1.35 bar と 20.6 kHz とした [24]。液体 (水) の温度は  $20^\circ C$ 、外圧は 1 atm とした。気泡内の化学反応生成物の数の初期値は 0 とした。計算は時刻  $t = 0$  から始め、超音波の負圧により最初は気泡は膨張する。 $t = 22.4\mu s$  で気泡半径は最大値  $58\mu m$  に達し、超音波の圧力増加とともに急速に収縮し、 $t = 27.7519\mu s$  で半径は最小値 ( $0.8\mu m$ ) にまでなる。気泡半径最小の時刻周辺の 2,000 ps ( $0.002\mu s$ ) における計算結果を図 1-(a~d) に示す。図 1-(a) には気泡半径の時間変化、(b) には気泡内温度の時間変化が表してある。図 1-(b) より、気泡内の温度が 26,000K まで上昇することが分かる。これは、実験で観測された黒体輻射相当温度 6,000K-50,000K [5-7] とよく合う。気泡の温度上昇は主に、周囲の液体による  $p V$  仕事による。気泡収縮の最後の 2,000ps で温度は 2,600K から 26,000K まで上がり、気泡内の熱エネルギーはこの間に  $7.0 \times 10^{-9}(J)$  増加するが、そのうち  $10.0 \times 10^{-9}(J)$  が  $p V$  仕事、 $3.3 \times 10^{-9}(J)$  が気体の運動エネルギーの熱への変化、そして熱伝導による熱エネルギーの減少が  $3.9 \times 10^{-9}(J)$ 、吸熱化学反応による減少が  $2.4 \times 10^{-9}(J)$  である。

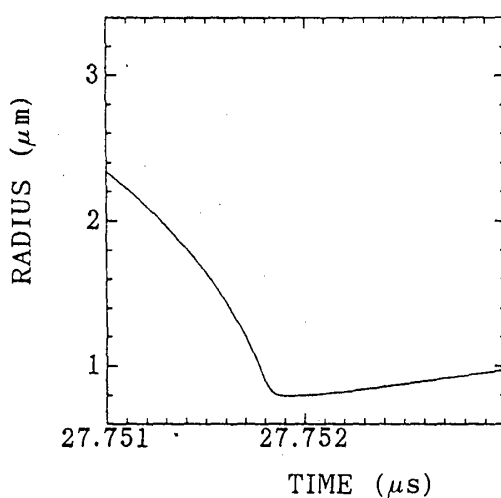
図 1-(c) には、シュテファン、ボルツマンの熱輻射の式で計算した黒体輻射強度 ( $r_r$ ) の

時間変化が示してある。

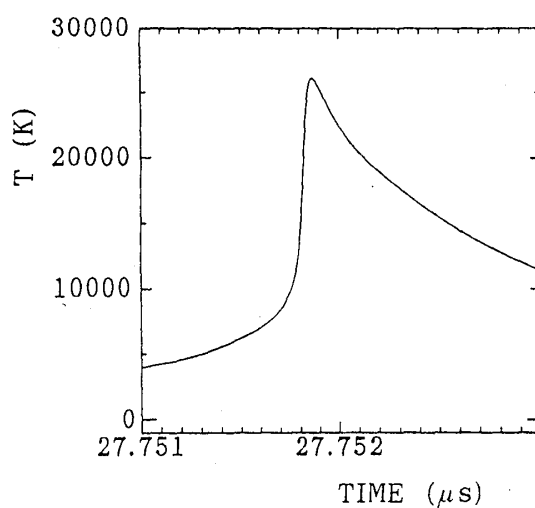
$$r_r = \frac{\pi^2 k^4}{60 c^2 \hbar^3} T^4 \times 4\pi R^2 \quad (4)$$

ここで、 $k$ はボルツマン定数、 $c$ は光速、そして $\hbar = h/2\pi$ で $h$ はプランク定数である。黒体輻射強度の半値幅は200psであり、最近のゴンフラ[4]の実験結果(60ps-250ps)と一致する。輻射(光)の熱化については、次節で考える。

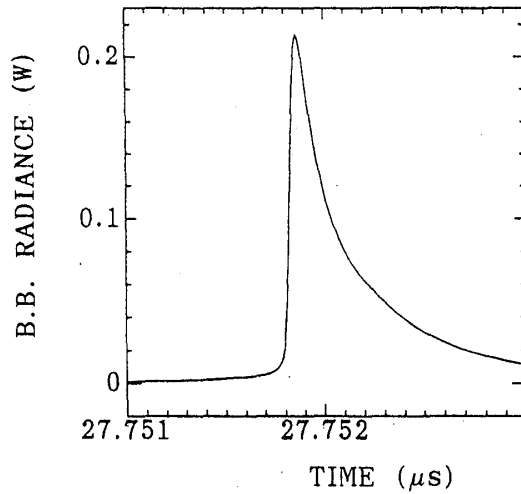
図1-(d)には、気泡内分子数の時間変化が示してある。気泡内部の高温高圧で、水分子( $H_2O$ )がほとんど分解してしまうことが分かる。



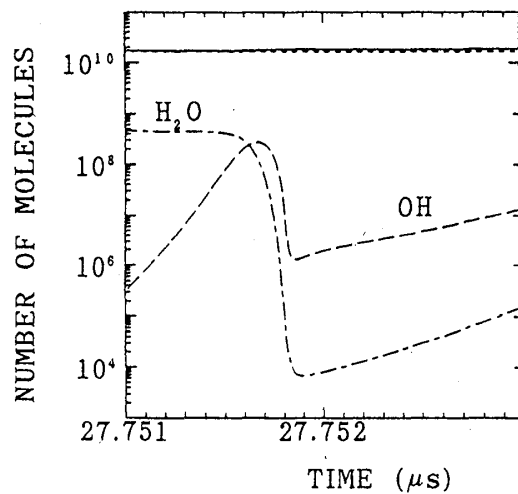
(a) 気泡半径の時間変化



(b) 気泡内温度の時間変化



(c) 黒体輻射強度の時間変化



(d) 気泡内分子数の時間変化。実線は総数、点線はアルゴン分子の数。

図1. 気泡半径最小時周辺の数値シミュレーションの結果 ( $0.002\mu s = 2,000\text{ ps}$ )。

#### 4. 輻射場 (光) の熱化

単泡性ソノルミネッセンスのスペクトルは特性線をもたない連続スペクトルで、黒体輻射の式 (プランクの式) で表すことができ、そのときのパラメータである黒体輻射相当温度は  $6,000\text{K}$  から  $50,000\text{K}$  である [5-7]。連続スペクトルは通常、連続状態—束縛状態間の遷移、あるいは連続状態間の遷移で起こる [25]。前者の中で、イオンと自由電子の結合に伴う放射 (発光) を “放射性再結合”、中性原子への自由電子の付着に伴う放射を “放射性電子付着” という。連続

状態間の遷移で、自由電子の運動状態の変化に伴うものを”制動放射”という。自由電子の熱運動に伴う制動放射の強度 ( $P_{Br}$ ) は次式で表される [8]:  $P_{Br} = 1.57 \times 10^{-40} q^2 N^2 T^{\frac{1}{2}} (W/m^3)$ 、ここで  $q$  は原子の電離度、 $N$  は原子の数密度で  $T$  は温度である。電離度 ( $q$ ) はサハの式で計算される [8];  $q^2/(1-q) = 2.4 \times 10^{21} T^{\frac{3}{2}} e^{-\chi}/N$ 、ここで  $\chi$  はイオン化エネルギーである。本計算の結果では、気泡収縮時の温度が 26,000K で原子 (分子) の数密度が  $N \sim 10^{28} (m^{-3})$  なので  $q \sim 10^{-2}$  となる。したがって、熱的な制動放射の強度は  $10^{-3} (W)$  であり、黒体輻射強度 (図 1 - (c)) の  $10^{-1} (W)$  に比べて無視できる。従って、この議論では制動放射の寄与は無視する。

次に、放射性再結合とその逆の過程である光電離の断面積を考える。水素の放射性再結合の断面積は、自由電子の初期速度と結合後の原子の励起状態によるが、 $10^{-25} \sim 10^{-23} (m^2)$  である [26]。アルゴンに対する断面積は知られていないが、水素の場合と同程度かより大きいと考えられる [26]。光電離の断面積 ( $\sigma_{bf}$ ) は放射性再結合の断面積 ( $\sigma_{fb}$ ) から、ミルネの関係を用いて計算できる [25]。

$$\frac{\sigma_{bf}}{\sigma_{fb}} = \frac{m_e^2 c^2 v^2}{\nu^2 h^2} \frac{g_e g_+}{2g_n} \quad (5)$$

ここで、 $m_e$  は電子の質量、 $c$  は光速、 $v$  は電子の速度、 $\nu$  は光の振動数、そして  $g_e, g_+, g_n$  は自由電子、正イオン、 $n$  番目の励起状態にある中性原子のそれぞれの統計的重みである [25]。気泡収縮の最終段階では、 $v \sim 10^7 (m/s)$ 、 $\nu \sim 10^{15} (Hz)$  なので、 $g_e = 2, g_+ = 1, g_n = 2n^2$  [25] を使くと、

$$\sigma_{bf} \sim 10^7 \sigma_{fb} / n^2 \quad (6)$$

となる。温度 26,000K (2eV) のときに黒体輻射に寄与するのは高励起状態への放射性再結合で、アルゴンの場合  $n \geq 10$  である [27]。したがって、ある一定の振動数 ( $\nu$ ) の光による光電離の断面積は、次式で与えられる。

$$\sum_{n=10}^{\infty} \sigma_{bf} \sim 10^6 \bar{\sigma}_{fb} \quad (7)$$

ここで、 $\bar{\sigma}_{fb}$  は放射性再結合の平均断面積である。したがって、ある周波数の光による光電離の断面積は、 $10^{-19} \sim 10^{-17} (m^2)$  である。ここで、文献にある光電離の断面積 [28] は、普通、原子の初期状態が基底状態の時のものであり、ここで考えている初期状態が高励起状態のものと異なるので注意する必要がある。

いよいよ、温度  $T$  の熱い気体 (プラズマ) 中での振動数  $\nu$  の光の強度 ( $I_\nu$ ) の時間変化を考えよう [25]。

$$\frac{dI_\nu}{dt} = (N_+ N_e \sigma_{fb} f(v) v dv) \frac{h\nu c}{4\pi} - \left( \frac{4\pi}{h\nu} N_n \sigma_{bf} \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) I_\nu dv \right) \frac{h\nu c}{4\pi} \quad (8)$$

ここで、 $N_+, N_e, N_n$  はそれぞれ正のイオン、自由電子、高励起状態の原子 ( $n \geq 10$ ) の数密度であり、 $\sigma_{fb}$  と  $\sigma_{bf}$  はそれぞれ放射性再結合と光電離の断面積、そして  $f(v)$  は自由電子の速度分布 (マックスウェル分布) である。式 (8) の第一項は、放射性再結合による光の放射、第二項は光電離による光の吸収を表す。アルゴンは電子付着をほとんど起こさないため、放射性電

子付着は無視してある [29]。式 (8) はミルネの関係 (式 (5)) を使うと解析的に解けて

$$I_\nu(t) = \frac{2h\nu^3/c^2}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)} + C' \exp(-\alpha t) \quad (9)$$

となる。ただし、 $C'$  は定数、 $\alpha = N_n \sigma_{bf} c \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)$  である。式 (9) より、輻射場 (光) の熱化に要する時間 ( $\tau$ ) は

$$\tau = \frac{1}{\alpha} = \frac{1}{N_n \sigma_{bf} c \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)} \quad (10)$$

であることが分かる。気泡収縮の最終段階では、 $\tau \sim 10^{-16}(\text{s})$  となる。また光の平均自由行程 ( $\lambda_{\text{photon}}$ ) は、 $\lambda_{\text{photon}} = 1/\sigma_{bf} N_n \sim 0.01(\mu\text{m})$  となる (ただし、 $N_n \sim qN \sim 10^{26}(\text{m}^{-3})$  を仮定した)。気泡収縮の最終段階における特性時間は  $10^{-11}(\text{s})$ 、高温領域の大きさは  $1(\mu\text{m})$  であり、上の結果と比較してどちらも十分に大きい。すなわち、単泡性ソノルミネッセンス気泡中で、気泡収縮時に輻射場 (光) が熱化することが分かった。

## 5. 結論

単泡性ソノルミネッセンスが、今まで広く言われてきたように気泡内に成長した球形の衝撃波が気泡中心に収束してプラズマができ発光するのではなく、気泡全体が準断熱圧縮で高温になり気泡全体から熱輻射がおきるのであることが分かった。

## 参考文献

- [1] L.A.Crum, Physics Today 47(9)(1994)22.
- [2] D.F.Gaitan, L.A.Crum, C.C.Church, and R.A.Roy, J.Acoust.Soc.Am. 91(1992)3166.
- [3] B.P.Barber, R.Hiller, K.Arisaka, H.Fetterman, and S.Putterman, J.Acoust.Soc.Am. 91(1992)3061.
- [4] B.Gompf, R.Günther, G.Nick, R.Pecha, and W.Eisenmenger, Phys.Rev.Lett. 79(1997)1405.
- [5] R.Hiller, S.J.Putterman, and B.P.Barber, Phys.Rev.Lett. 69(1992)1182.
- [6] R.Hiller, Ph.D.thesis, University of California, 1995.
- [7] D.F.Gaitan et al., Phys.Rev.E 54(1996)525.
- [8] C.C.Wu and P.H.Roberts, Phys.Rev.Lett.70(1993)3424.
- [9] L.A.Crum, J.Acoust.Soc.Am. 95(1994)559.
- [10] W.C.Moss, D.B.Clarke, J.W.White, and D.A.Young, Phys.Fluids 6(1994)2979.
- [11] L.Kondic', J.I.Gersten, and C.Yuan, Phys.Rev.E 52(1995) 4976.
- [12] J.N.Kordomenos, M.Bernard, and B.Denardo, J.Acoust.Soc.Am. 100(1996)2717.
- [13] K.Weninger, S.J.Putterman, and B.P.Barber, Phys.Rev.E 54 (1996)R2205.
- [14] K.Weninger, H.Cho, R.Hiller, S.Putterman and G.Williams, (preprint).
- [15] V.Q.Vuong and A.J.Szeri, Phys.Fluids 8(1996)2354.
- [16] V.Q.Vuong and A.J.Szeri, (preprint).

- [17] H.Kwak and J.H.Na, Phys. Rev.Lett. 77(1996)4454.
- [18] L.Yuan, H.Cheng, M.Chu, P.Leung, (preprint).
- [19] K.Yasui, J.Acoust.Soc.Am. 98(1995)2772.
- [20] D.Lohse, M.P.Brenner, T.F.Dupont, S.Hilgenfeldt, and B.Johnston, Phys.Rev.Lett. 78 (1997)1359.
- [21] K.Yasui, J.Phys.Soc.Jpn. 65(1996)2830.
- [22] Y.S.Touloukian and T.Makita, Specific Heat(IFI/Plenum, New York-Washington, 1970).
- [23] K.Yasui, J.Phys.Soc.Jpn. 66(1997)2911.
- [24] R.G.Holt and D.F.Gaitan, Phys.Rev.Lett. 77(1996)3791.
- [25] G.B.Rybicki and A.P.Lightman, Radiative Processes in Astrophysics(Wiley-Interscience, 1979).
- [26] S.C.Brown, Basic Data of Plasma Physics(AIP Press, New York, 1994).
- [27] American Institute of Physics Handbook(McGraw-Hill, New York,1982),3rd ed.
- [28] H.S.W.Massey, Electronic and Ionic Impact Phenomena, vol.2(Oxford, 1969).
- [29] A.von Engel, Ionized Gases(AIP Press, New York, 1994).