

ブリュアン散乱によるo-キシレンの超高周波音速測定

Brillouin Scattering Study of Hypersonic Velocity in Liquid o-Xylene

小沢 春江*・高木 堅志郎*・崔 博 坤*・根岸 勝 雄*

Harue OZAWA, Kenshiro TAKAGI, Pak-Kon CHOI and Katsuo NEGISHI

1. はじめに

超音波の音速や吸収量は、媒質の弾性や粘性などの基礎的な物質量と密接につながっており、超音波の測定から媒質中のいろいろな現象を探ることができる。このような音波物性研究の1つの利点は、周波数を変えられることであろう。超音波を使えばMHzからGHz以上という非常に速い現象に対する特性を知ること容易である。液体の場合、弾性の示す動特性は多くの場合緩和現象に起因する。液体に広い意味での反応、たとえば本報の例のように振動励起状態にある分子と基底状態にある分子の間の平衡反応があると、その過程の速さによって決まるある特異な周波数特性を示し、これから反応の機構を知ることができる。

超音波音速や吸収の測定法としては、パルス法や干渉計がよく知られているが、1GHz以上の超高周波では、これらはほとんど使えない。液体中のGHz域ではブリュアン散乱が唯一の測定法である。本報ではこの方法を用いて、o-キシレンの音速を測定した結果を示す。ベンゼン¹⁾やトルエン²⁾には大きな緩和現象が見つかっており、分子構造の似たキシレンにも同様の緩和が予想されるが、これまでのところGHz域の詳細な測定は行われていない。

2. ブリュアン散乱による音速測定の実験原理³⁾

液体中には自然の状態において、密度や温度のゆらぎが存在し、それらは音波として伝搬している。これを熱的フォノンという。液体中に光を入射させると光は熱的フォノンによって散乱され、その時の音波の波長と光の波長はブラッグの条件

$$\lambda = 2A \sin \theta \quad (1)$$

を満足する。ここで λ は液体中の光の波長、 A は音の波長、 θ はFig. 1に示すようなブラッグ角(散乱角は 2θ)である。 λ は真空中の光の波長と試料の屈折率より決ま

* 東京大学生産技術研究所 第1部

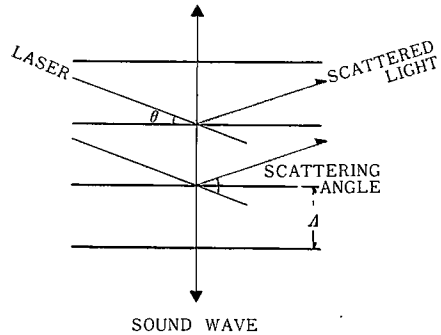


Fig. 1 Bragg reflection by sound wave.

るので、角度 θ が決まればその音波の波長が求まる。また散乱された光は音波が進行波であるためドップラー効果を受け、周波数がシフトする。それから音の周波数が決まり、波長との積によって位相速度が得られる。

3. 実験装置

Fig. 2に装置のブロック図を示す。光源は15mWのHe-Neレーザーで、その出力は光学台上のミラーによって反射され、試料中に入射する。散乱された光は気圧掃引型のファブリ・ペロー干渉計で分光し、光電子増倍管で検出してチャートレコーダで記録する。気圧掃引には流量制御付のニードルバルブが使っており、透過周波数は時間とともに一定の割合で変化される。

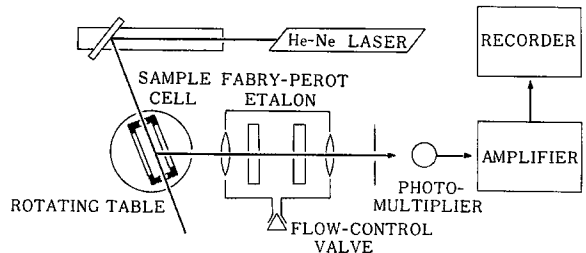


Fig. 2 Blockdiagram of experimental system.

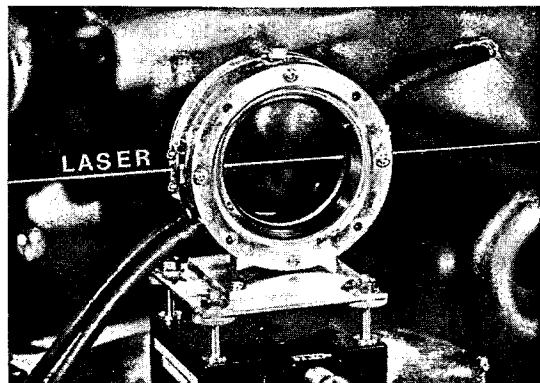


Fig. 3 The cell mounted on a rotating table.

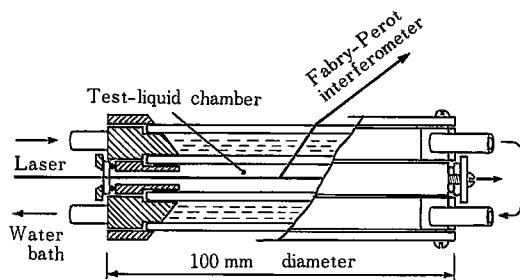
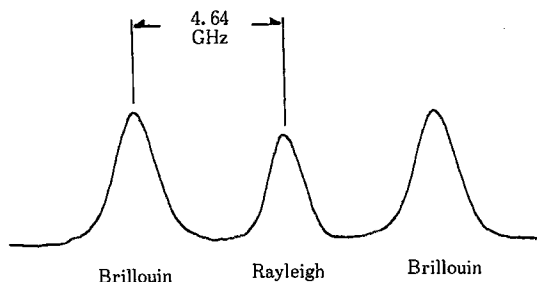


Fig. 4 Horizontal section along the cell.

ブリュアン散乱ではセルの構造が測定精度に大きく影響する。従来は円筒型あるいは多角形のセルなどが多く使われてきた。しかし、円筒型のセルでは入射光あるいは散乱光が曲面を通るために散乱角が精度よく決まらないこと、また多角形のセルでは散乱角が任意にとれないなどの欠点があった。そこでこれらの欠点を持たない新しい型のセル⁴⁾を試作した。Fig. 3 にセルの写真を、Fig. 4 に水平断面図を示す。全体は直径10 cmの真鍮製のもので、三槽から成る。真中が試料槽、両側が温度制御用の恒温水循環槽である。槽の間の区切り、および入射側、対向側の窓は厚さ3 mmの平行に研摩された板ガラスを使用している。光は図の左側から入射し、対向する窓から出ていく。散乱光は図の上側から観測する。このセルでは入射側、散乱側の窓が平面なので散乱角が精度よく決まる。音の波長の精度は散乱角 θ の測定精度によって決まるので、これはきわめて重要である。また広い範囲の散乱角をとるために全体が非常に薄く設計されており、試料槽の容積が20 cm³と小さい。測定する試料には、生体などのように貴重なものや、高純度の有機液体のように高価なものが多いため、試料槽が小さいことも大切な条件の1つである。

このセルでは試料槽の大部分が恒温槽に接しているた

Fig. 5 Brillouin triplet obtained in *o*-xylene at 20°C. The scattering angle is 89°.

め温度制御はきわめて良い。音速は温度に大きく依存するので、測定の際、試料の温度は±0.1°C以内で制御する必要がある。室温28°C、試料温度10°Cという条件のもとで測定したセル内部の温度分布は半径20 mmの範囲で0.04°Cであり、散乱の起こる範囲での均一性は十分である。試料温度が室温よりかなり低い場合に、結露のためガラス面がくもり、測定ができなくなる。このセルでは試料槽の外側に恒温水が循環しているので、外側から乾燥空気を吹きつけることにより試料の温度に変化を与えずに結露を防ぐことができる。

散乱光は試料から屈折して出ていくが、間のガラスあるいは水の槽はすべて平行につくられているので、試料の屈折率だけ考慮すれば、空気中で測定した散乱角から液体中の値を精度良く求めることができる。光が液体から空気中へ出ていくときに全反射が起こるので、このセルで測定できる散乱角は屈折率1.5の液体で40°~140°くらいの範囲である。したがって、前方散乱あるいは後方散乱に近い角度で測定を行うためには、光をセルの観測面に垂直入射させ、同じ側あるいは反対側の窓からとり出せば良い。散乱光は循環水を通して観測されるが、この方法で問題になると予想された循環水中でのゴミ、泡などによる光の散乱、あるいは間のガラス面での光の反射はほとんど問題にならない程度である。

Fig. 5に o -キシレンで得られたスペクトルを示す。中心のピークは入射光の周波数と等しい周波数を持つ散乱光でレーリー成分と呼ばれる。両側の2つが音波によってドップラー・シフトされたブリュアン成分である。横軸は周波数であり、レーリー成分とブリュアン成分の周波数差が音波の周波数を与える。

試料には東京化成工業製スペクトル級 o -キシレンをそのまま使い、10°、20°、30°Cで測定を行った。低周波の音速はPulse-Echo-Overlap法⁵⁾により、3 MHzで測定した。測定精度はブリュアン散乱が約0.5%、Pulse-Echo-Overlap法が0.1%くらいである。

研究速報

4. 結果および議論

Fig. 6 に *o*-キシレンの音速測定結果を示す。比較のため *m*-キシレンの 20°C での音速も測定し黒丸で示した。

単一の緩和現象による音速分散の式は

$$V^2 = V_0^2 + \frac{(V_\infty^2 - V_0^2)(\omega\tau)^2}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2)$$

で表される。 V_0 は低周波での音速の極限值、 V_∞ は高周波の極限值、 ω は角周波数、 τ は緩和時間である。ここで $\omega = 2\pi f$ 、 $\tau = 1/2\pi f'$ とおき、緩和強度 $\epsilon = (V_\infty^2 - V_0^2)/V_0^2$ と緩和周波数 f' を求めるために(2)式を

$$V_0^2 / (V^2 - V_0^2) = (1/\epsilon - 1) [1 + (f'/f)^2] \quad (3)$$

の形に変形する。 $1/f^2$ に対して $V_0^2 / (V^2 - V_0^2)$ をプロットすれば、このグラフは直線になり、切片 $1/\epsilon - 1$ と傾き $(1/\epsilon - 1)f'^2$ から ϵ と f' が求められる。得られた ϵ 、 f' と(2)式を使って音速の理論分散曲線を求め、Fig. 6 に実線で示した。分散の大きさは各温度で約 120 m/s

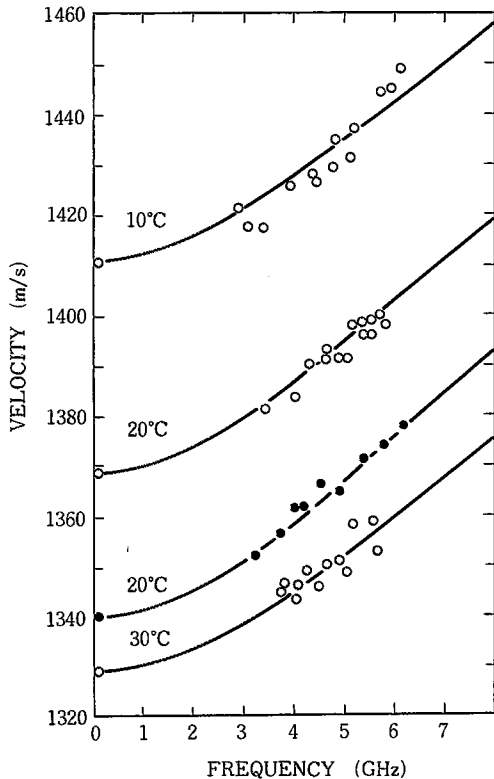


Fig. 6 Sound velocity in *o*-xylene. The closed circles are values obtained in *m*-xylene. The solid lines show the theoretical curves of single relaxation.

と予想される。緩和周波数は 9~10 GHz にあり、オルトとメタの差はほとんどない。液体では種々の緩和現象によって音速の分散が起こるが、キシレンのように会合性を持たない有機液体で GHz 域に現れる音速分散は振動緩和現象によることが多い。一般に緩和があれば Fig. 6 に現れているように高周波側で音速が上昇する。これは、比熱が周波数依存性を持ち、緩和過程によって周波数とともに減少するためである。多原子分子では並進自由度のほかに、分子内振動や回転自由度も比熱に寄与している。しかし超音波のような速い現象に対しては、分子内振動は比熱を分担できなくなることがあり、高周波になるとその分だけ有効的な比熱が減少する。これが振動緩和現象である。したがって、ここに現れた分散が振動緩和によるものであるとすれば、理論的に求まる *o*-キシレンの振動モードの比熱と分散曲線より得られる緩和比熱の実験値は一致するはずである。さらに、すべての振動モードがいくつかのグループに分かれて、おのおの異なる緩和時間を持つ場合、各過程の緩和比熱はそれに寄与したグループの持つ比熱と一致する。

得られた ϵ の値より

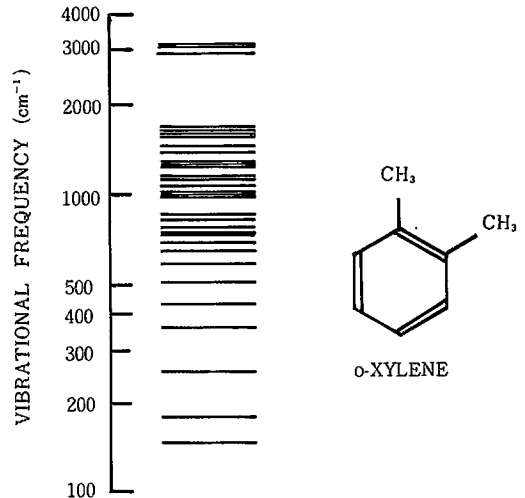


Fig. 7 Fundamental vibrational frequencies of *o*-xylene.

Table I. Experimental and theoretical values of vibrational specific heat in *o*-xylene.

T °C	Cr J/K·mol	Cvib
10	58.3	76.5
20	65.3	80.4
30	73.7	82.0

$$\epsilon = (\gamma - 1) C_r / (C_p - C_r) \quad (4)$$

$$\gamma = C_p / C_v = 1 + (V_0^2 \beta^2 T / C_p) \quad (5)$$

を使って緩和比熱 C_r を求める。ここで C_p は定圧比熱、 C_v は定積比熱、 β は熱膨張率である。 C_p は文献⁹⁾から、 β は密度の温度変化から求める。

次にキシレンの振動比熱 C_{vib} を理論から求める。Fig. 7 に α -キシレンの基準振動数 $\nu_i^{(6)}$ を示す。Planck-Einstein の比熱の式

$$C_{vib} = \sum_{i=1}^n R g_i x^2 e^x (e^x - 1)^{-2} \quad (6)$$

$$x = h\nu_i / kT \quad (7)$$

を使って α -キシレンの振動比熱 C_{vib} を算出する。ここで R は気体定数、 h はプランクの定数、 ν_i は基準振動数、 k はボルツマン定数である。 g_i は ν_i の縮退度であり、 α -キシレンには縮退しているモードはないので、すべて $g_i = 1$ である。

Table 1 に各温度について実験値より得られた C_r と理論から求めた C_{vib} の結果を示す。実験値は理論値よりも小さく、これは誤差の範囲を大きく越えている。さらに、 α -キシレンは 18 原子分子であるから振動モードは 48 あるが、そのうち 2 つは現在まだ明らかにされていない。理論値は 46 の振動自由度のもつ比熱の合計であり、実際には理論値は実験値よりかなり大きいものとなる。一般に振動モード間のギャップが約 2 倍以上であると、モードがいくつかのグループに分かれて別々に緩和するといわれている。 α -キシレンでは Fig. 6 に示すように 200 cm^{-1} 付近の分布はまばらであるが、ギャップは 2 倍よりは小さい。しかし、ここに現れた緩和比熱が α -キシレンの振動比熱より小さいことから考えて、すべての振動

モードがこの緩和に寄与している可能性は少ない。また、緩和周波数は 9 ~ 10 GHz 付近に現れているが、すべての振動モードが単一の時間で緩和したとすれば、エネルギー移動は最低次のモードを介して行われるはずである。 α -キシレンの場合、最低次のモードは 148 cm^{-1} であるから、もし単一時間で緩和したとすれば緩和周波数はこれよりも高周波側に現れるであろう。したがってこれらの点を考慮すれば、ここに現れた緩和には、低周波側から 2 ~ 3 のモードは寄与せず、それよりも上のモードがまとまって緩和したものであろう。

一般に 1 つの緩和の全容を知るためには広い周波数範囲の測定が必要である。ところがブリュアン散乱法は今日の技術では分解能不足のため、きわめて限られた範囲でしか測れず厳密な議論を行っていくのが現状である。現在、より高い分解能の得られるブリュアン散乱の装置開発を計画している。

(1980年10月2日受理)

参考文献

- 1) K. Takagi, P.-K. Choi and K. Negishi : *Acustica*, **34** (1976) 336.
- 2) K. Oda, R. Hayakawa and Y. Wada : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **12** (1973) 1326.
- 3) R. Y. Chiao and B. P. Stoicheff : *J. Opt. Soc. Am.*, **54** (1964) 1286.
- 4) K. Takagi and H. Ozawa : *Ultrasonics*, **18** (1980) 135.
- 5) K. Negishi, K. Takagi and H. Ozawa : *J. Acoust. Soc. Jpn.*, **1** (1980) 11.
- 6) K. S. Pitzer and D. W. Scott : *J. Am. Chem. Soc.*, **65** (1943) 803.

