

フランシクロヘキサン混合液体の高分解能 ブラッグ反射法による超音波緩和の研究

Ultrasonic Relaxation Studies in Furan-Cyclohexane Mixtures with High-Resolution Bragg Reflection Method

崔 博 坤*・高 木 堅志郎*・根 岸 勝 雄*

Pak-Kon CHOI, Kenshiro TAKAGI and Katsuo NEGISHI

1. はじめに

液体中の振動緩和現象を超音波の音速、吸収測定によって観測する試みは、特にブリュアン散乱法が確立されて以来、数多く行なわれているが、測定周波数域に限られているため十分な議論はなされていない。最近、高木、根岸¹⁾により開発された高分解能ブラッグ反射法はこれまで測定困難であった数百 MHz 域の音速と吸収を高精度で求める装置であり、これを用いることによって、より定量的な議論が可能になった。すでにベンゼン²⁾、ジクロロメタン³⁾、チオフェン⁴⁾などいくつかの液体で振動緩和機構が明らかにされている。これらの分子に他の分子が混ざった場合、振動緩和にどんな影響を与えるかという問題は大変興味深い、これまで測定されているのはほとんど低周波域での吸収である。その結果によると、振動緩和に起因する吸収の大きい液体に吸収の小さい液体を混ぜると急激に吸収が減少する。⁵⁾ この現象は定性的

には理解されているが、詳しく議論するには低周波の測定では不十分で、緩和域である数百 MHz 以上の周波数域を測定する必要がある。我々は、高分解能ブラッグ反射法とブリュアン散乱法を用いてフラン(C₄H₄O)-シクロヘキサン(C₆H₁₂)混合系について音速、吸収測定を行ない、振動緩和の濃度変化を調べた。

2. 高分解能ブラッグ反射法

高分解能ブラッグ反射法の測定法はすでに報告しているが⁶⁾、その後の改良点を加えて簡単に説明する。図1に装置のブロック図を示す。出力約 50 mW の He-Ne レーザー光をまず 28 MHz の超音波回折セルに通してマイナス 1 次回折光を参照光とし、回折されないゼロ次光を回転テーブル上の試料に入射させる。石英ロッド上に蒸着された ZnO 薄膜振動子で励振される超音波によって光はブラッグ反射を受け、参照光とともにフォトダイオードで受光され光ヘテロダイン検波される。信号光は超音波周波数 (f MHz) だけ上がっており、参照光は 28 MHz 下がっているから ($f+28$) MHz のビートが検出される。超音波にはリード・リレーを用いて 60 Hz の変調をかけておき、ロックインアンプで検波して SN 比を上げる。記録計の縦軸はロックインアンプ出力を、横軸には回転テーブルの回転角を入れる。音速はブラッグ角から、吸収はブラッグ角の拡がりから求めることができる。測定精度は音速 0.2%、吸収 4% である。前報⁶⁾の装置を改良した点は二つあり、その一つは光チョップをやめてリード・リレーによる超音波チョップを採用したことで、超音波による試料中の温度上昇を抑える点で有利である。もう一つは 28 MHz の回折セルを図の破線の位置から移したことで、これまでは捨てていたゼロ次光を有効に利用できるようになり、SN 比がかなり改善された。

3. 実験

高分解能ブラッグ反射法によって 60~650 MHz の音速、吸収をシクロヘキサン 4.9 mole%、9.2 mole%、20.3 mole%、40.1 mole% について、ブリュアン散乱法によって 4~6 GHz の音速、吸収をシクロヘキサン 79.3 mole% について測定した。またパルス・エコー・オーバーラップ法

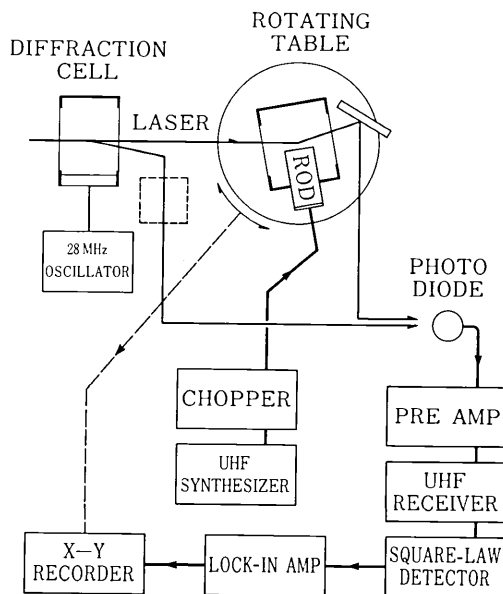


図1 高分解能ブラッグ反射法のブロックダイアグラム。

* 東京大学生産技術研究所 第1部

により 3 MHz の音速を測定した。測定温度はすべて 20 °C で行ない、温度制御は ± 0.1 °C である。試料は Eastman Kodak 社製試薬フラン、和光純薬製スペクトル級シクロヘキサンをを用いた。

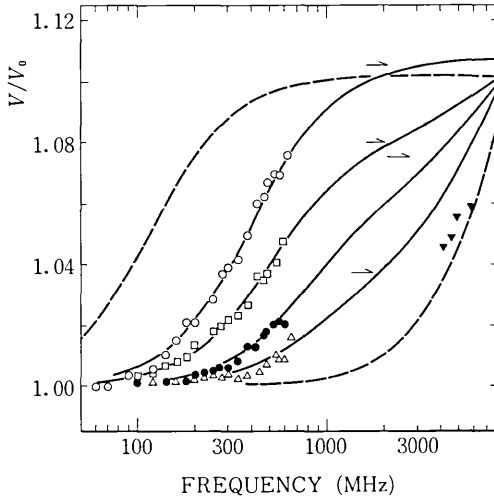


図2 低周波極限值で規準化したフラン-シクロヘキサンの音速。左側の破線はフラン、右側の破線はシクロヘキサンの緩和曲線。○.....C₆H₁₂ 5 mole%, □.....C₆H₁₂ 9 mole%, ●.....C₆H₁₂ 20 mole%, △.....C₆H₁₂ 40 mole%, ▼.....C₆H₁₂ 79 mole%。実線は二段緩和曲線である。

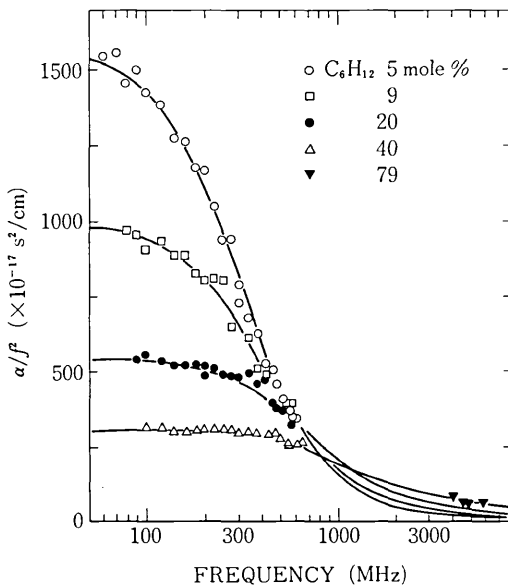


図3 フラン-シクロヘキサンの吸収値。実線は二段緩和曲線である。

4. 結果

図2に音速測定の結果を示す。縦軸は低周波極限值 V_0 (ここでは 3 MHz の値を用いた) で割った音速である。純粹のフラン、シクロヘキサンでは、すべての分子内振動モードが同一時間で緩和する単一振動緩和が観測されており⁷⁾⁸⁾、音速分散から得られた緩和周波数はそれぞれ 121 MHz, 9 GHz (20 °C) である。図中の左側の破線がフラン、右側の破線がシクロヘキサンの緩和曲線である。実線はフラン、シクロヘキサンの緩和が重なった二段緩和曲線で、次式のように表される。

$$V^2 = V_0^2 + \frac{V_1^2 - V_0^2}{1 + (f_1/f)^2} + \frac{V_2^2 - V_1^2}{1 + (f_2/f)^2} \quad (1)$$

ここで、 V は周波数 f での音速、 V_i はフランの緩和による音速の高周波極限值、 V_0 はフラン、シクロヘキサンの緩和による高周波極限值、 f_1, f_2 は緩和周波数である。これらのパラメータは実験値にフィットして求められる。なお、図2の矢印は V_i を表している。

吸収測定の結果を図3に示す。縦軸には吸収係数 α を周波数の二乗で割った量をプロットしてある。実線は実

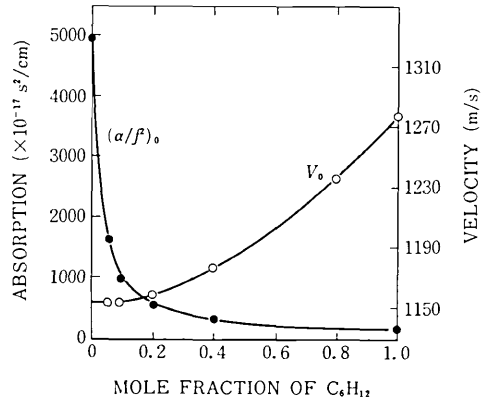


図4 低周波極限の音速と吸収の濃度変化。

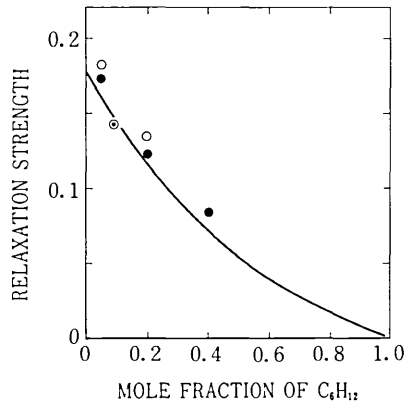


図5 フランの緩和強度。○は音速、●は吸収から求めた。

研究速報

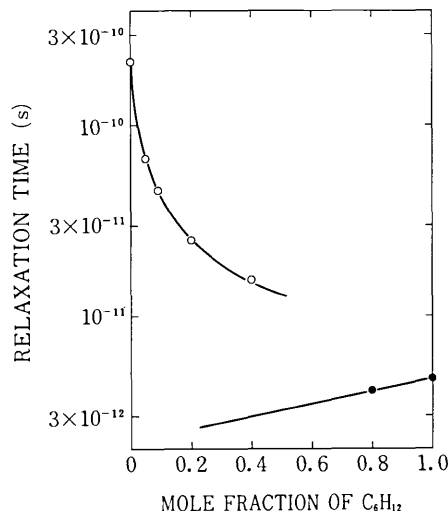


図6 緩和時間の濃度変化, ○はフラン, ●はシクロヘキサンの緩和時間である。

験値にフィットさせた2段緩和曲線である。ただし、高周波側の緩和パラメータは音速データから求めた。図4に3 MHzで測定した音速 V_0 と低周波極限の吸収 (α/f^2) の濃度変化を示した。

低周波側の緩和の大きさを決める緩和強度は次式で定義される。

$$\epsilon = (V_0^2 - V_\infty^2) / V_0^2 \quad (2)$$

ϵ を濃度に対してプロットすると図5のようになる。

○印は音速から、●印は吸収から求めた値である。実線は比熱とフランの基準振動数から計算した理論値である。これは実験値とよく一致しており、数百MHz域の緩和がフランの緩和であることを裏づけている。

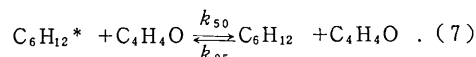
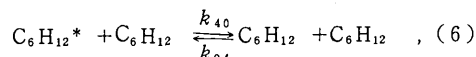
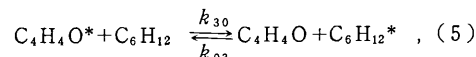
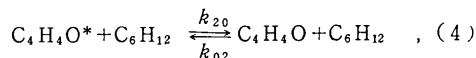
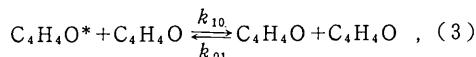
音速測定から得られた緩和周波数を比熱の緩和時間に換算して濃度変化を示したのが図6である。フランの緩和時間(○)はシクロヘキサン濃度とともに急激に減少している。一方、シクロヘキサンの緩和時間(●)もフラン濃度とともに減少しているが、その変化率は小さい。

5. 議 論

低周波で吸収の大きいフランに吸収の小さいシクロヘキサンを混ぜると、急激に吸収が減少するのは図4に示したとおりである。粘性による吸収が小さい場合 (α/f^2) は緩和強度と緩和時間の積に比例している。緩和強度は図5に、緩和時間(緩和周波数の逆数)は図6に見られるように両者とも減少しているから、その結果として、 (α/f^2) は急激な濃度変化を示すことになる。

では、緩和時間の変化はどのような機構によるものであるかについて以下で考察する。HerzfeldとLitovitz⁹⁾は液体中の振動緩和理論には気体の場合と同様、分子の

二体衝突モデルが適用できるとした。それによると、フラン分子の振動励起、脱励起は分子間衝突によって起こる。シクロヘキサンが混ざったために緩和時間が減少するのはフラン同志の衝突よりもフラン-シクロヘキサンの衝突の方が効率よく励起、脱励起を引きおこすからであろう。フラン-シクロヘキサン系で可能な衝突反応として次のような式が考えられる。



ここで、 k は速度定数、*は最も低い振動励起状態にあることを表す。たとえば(3)式の意味は、励起状態にあるフランが基底状態にあるフランと衝突した結果、振動エネルギーが並進エネルギーに移動し、基底状態におちるといことである。(3)、(4)、(6)、(7)式は振動自由度と並進自由度の間でエネルギーが移動する過程(V-T過程)で、(5)式はフランとシクロヘキサンの振動自由度間でエネルギーが移動する過程(V-V過程)である。注目しているフランの緩和に直接関係するのは(3)、(4)、(5)式であるが、そのうち k_{10} 、 k_{01} はフラン100%の緩和時間から知ることができる。一般に分子間衝突によって振動エネルギーが移動する過程で、その効率、すなわち速度定数を決めるおもな要因として三つあげることができる。a)衝突する分子の質量。軽い分子ほど効率がよい。b)分子間ポテンシャルの斥力パラメータ。ポテンシャルの傾きが急なほど効率がよい。c)移動するエネルギー量が小さいほど効率はよい。(4)式の反応が(3)式と異なる点はa)、b)の違いである。シクロヘキサンの方がフランより重いし、また斥力ポテンシャルの傾きはフランの方が急であるから $k_{10} > k_{20}$ となつて(4)式の反応はフランの緩和時間を大きくする傾向にある。(5)式ではa)、b)の効果は(4)式と同じであるが、c)が異なる。図7はフランとシクロヘキサンの振動モードのエネルギー単位を表すが(振動数の高いものは省略してある)、フランの最低モード($\nu_1 = 605 \text{ cm}^{-1}$)とシクロヘキサンの $\nu_2 = 522 \text{ cm}^{-1}$ モードはエネルギー的に近く、V-V過程が起こることが予想される。つまり、 ν_1 にあるエネルギーが ν_2 に移るとき、差の 83 cm^{-1} 分を並進自由度に与え、逆に ν_2 からは並進自由度から 83 cm^{-1} 分を

VIBRATIONAL ENERGY LEVELS
(cm^{-1})

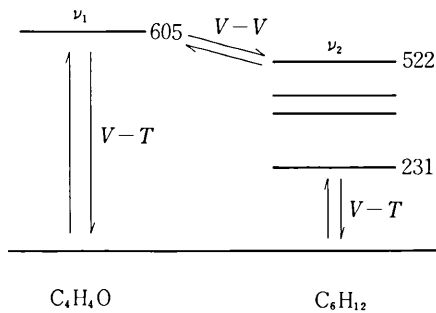


図7 フラン、シクロヘキサン振動モードのエネルギー準位。もらって ν_1 に移る。このようなV-V過程はc)の理由から(3)式のV-T過程よりすばやく起こると考えられる。 ν_2 モードの緩和時間は ν_1 モードのそれと比べて約1/50であるという実験結果が得られているから^{7b)}並進自由度 $\leftrightarrow \nu_1$ モードの経路よりも並進自由度 $\leftrightarrow \nu_2 \leftrightarrow \nu_1$ の経路の方がエネルギー移動は起こりやすく、緩和時間は小さくなる。シクロヘキサン濃度が増えるほど(5)式の衝突の機会が増えるから、フランの緩和時間は増々減少することになる。

一方、シクロヘキサンの緩和時間は図6に示したようにフラン濃度の増加とともにわずかながら減少している。これは(7)式の反応によって説明することができる。フラン-シクロヘキサン衝突ではシクロヘキサン同志の衝突よりも質量は軽く、ポテンシャルも急であるから緩和時間を減少させる傾向にある。

6. 結 論

フラン-シクロヘキサン混合液体の5種類の濃度につ

いて60 MHz~6GHzの範囲にわたって音速、吸収測定を行ない、緩和曲線を決定した。その結果、フランの振動緩和時間はシクロヘキサン濃度とともに急激に減少することがわかった。これは両分子の振動モード間でエネルギー移動がすばやく起こるためである。またフランが混ざった場合、シクロヘキサンの振動緩和時間は質量と分子間ポテンシャルの効果のためわずかに減少することがわかった。これらの結論を確証するため、現在他の混合系で測定を行なっている。

謝 辞

試料作製にあたり有益な助言を頂いた本所第4部妹尾教授に感謝致します。なお本研究の一部は昭和51年度本所選定研究の援助により行なわれました。

(1978年5月17日受理)

参 考 文 献

- 1) K. Takagi and K. Negishi: Jpn. J. appl. Phys., **14** (1975) 29, 149.
- 2) K. Takagi, P.-K. Choi and K. Negishi: Acustica, **34** (1976) 337.
- 3) K. Takagi, P.-K. Choi and K. Negishi: J. Acoust. Soc. Amer., **62** (1977) 354.
- 4) K. Takagi and K. Negishi: Jpn. J. appl. Phys., **15** (1976) 1029.
- 5) D. Sette: J. chem. Phys., **18** (1950) 1592.
- 6) 高木, 根岸: 生産研究, **27** (1975) 212.
- 7) K. Takagi and K. Negishi: Jpn. J. appl. Phys., **16** (1977) 1319.
- 8) P.-K. Choi, K. Takagi and K. Negishi: Jpn. J. appl. Phys., **15** (1976) 1569.
- 9) K. F. Herzfeld and T. A. Litovitz: *Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves*, (Academic, New York, 1959).

