

純水における光音響信号の温度特性の測定

高 島 信 也*・小 林 武*

Measurements of Temperature characteristic of Photoacoustic
signal in Pure water

Nobuya TAKABATAKE and Takeshi KOBAYASHI

Abstract

Temperatures dependence of the photoacoustic (PA) signal in pure water is measured in the temperature range of 5 to -6°C . Intensity minimum of the PA signal is observed at lower temperature than the theoretically predicted temperature²⁾. The temperature shift is discussed. Furthermore an anomaly of PA signal is observed near the liquid to the solid transition temperature.

1. は し が き

純水に強度変調した光ビームを照射して得られる光音響 (PA) スペクトルの測定に関する2~3の報告がある¹⁻³⁾。液体試料における PA 信号の振幅はその試料の熱膨張係数の関数であり、試料に対する PA 信号振幅の変化の測定により熱膨張係数の温度特性を求めることが出来る。熱膨張係数が0になる試料温度では PA 信号も0となる。Tamらはパルス色素レーザー (波長 $0.610[\mu\text{m}]$, 強度 $3[\text{KW}]$, パルス幅 $1[\mu\text{s}]$) を純水に照射したとき得られる PA 信号の温度特性の測定から、純水の熱膨張係数は温度の関数であり温度の上昇に伴って単純に増加をし、温度が 4°C の時に PA 信号は0となることを報告している²⁾。Tamらはこの波長における純水の光吸収係数 α は約 $10^{-3}[\text{cm}^{-1}]$ であり光ビームの中の純水が光を吸収することによる温度上昇分は約 $10^{-4}[^{\circ}\text{C}]$ と見積もれることを報告している。Sigrist⁴⁾ はパルス CO_2 レーザ (波長 $10.59[\mu\text{m}]$ パルス幅 $0.18[\mu\text{m}]$) を用い、光ビームの強度を変えて純水の PA 信号の温度特性を測定している (この波長での純水の光吸収係数は $870[\text{cm}^{-1}]$ である)。PA 信号の温度特性曲線は光ビームの強度の増加にともな

ってシフトし、PA 信号が0になる純水の温度は光ビーム強度 $70[\text{KW}]$ では $-1.1[^{\circ}\text{C}]$, $200[\text{KW}]$ で $-2.2[^{\circ}\text{C}]$ であり、光ビームの強度の増加にともない、その温度は低温側にシフトすることを報告している。このような温度シフトは光ビームの通過する部分の試料が光エネルギー吸収により他の部分の試料よりも温度が高くなっていることに原因がある。Tamらは $10^{-3}[\text{cm}^{-1}]$ という低い光吸収波長領域でかつ光ビームエネルギーが $3[\text{mJ/Pulse}]$ で測定している。これに対して Sigristは $\alpha=870[\text{cm}^{-1}]$ の強い吸収波長でかつ光ビームエネルギーは $12\sim 36[\text{mJ/Pulse}]$ で測定しており Tamらの測定と比較して試料が吸収するエネルギー密度は 10^5 倍程度大きく、光吸収する部分の温度上昇は無視できない。それ故、PA 信号の温度特性においては、光吸収する部分の試料の温度上昇分を補正する必要がある。

本論文は Ar イオンレーザー (波長, $0.5145[\mu\text{m}]$) の連続光を用い、 $\alpha=2\times 10^{-4}[\text{cm}^{-1}]$ の低い光吸収係数の波長で温度範囲 $5[^{\circ}\text{C}] \sim -6[^{\circ}\text{C}]$ にわたる純水の PA 信号の温度特性の測定を行った結果の報告である。

2. 実 験

2.1 PA 信号

光音響セル (PA セル) は Fig. 1 のような二重円筒構

造の PA セル⁴⁾を用い、光ビームは試料の中を軸方向に伝播する。光ビームの一部が試料に吸収される。試料が純水の場合、可視域における試料の光吸収係数 α は $10^{-4} \sim 10^{-3} [\text{cm}^{-1}]$ の値である²⁾。光吸収係数が小さくて PA セルの長さ l が光吸収長(光吸収係数の逆数)より短い場合、光ビームの中の試料はどの位置でもほぼ同じ量の光を吸収するので一様に温度上昇をする。その結果 PA セル内を伝播する PA 信号はほとんど円筒波と考えられ、PA 信号の圧力 P は次式で与えられる⁵⁾。

$$P = K \frac{\beta I_0 \alpha l}{\rho C_p}$$

ここで、 β : 熱膨張係数、 ρ : 密度、 K : 体積弾性率、 C_p : 比熱、 I_0 : 光ビームの強度、 α : 光吸収係数、 l : PA セルの長さである。熱膨張係数 β は温度の関数で温度上昇にしたがって単純に増加し、温度 $4[^\circ\text{C}]$ のとき 0 となる。測定される PA 信号は絶対値 $|P|$ なので $4[^\circ\text{C}]$ で極小値の 0 となり温度が $4[^\circ\text{C}]$ から変化すると大きくなる温度特性を示す。

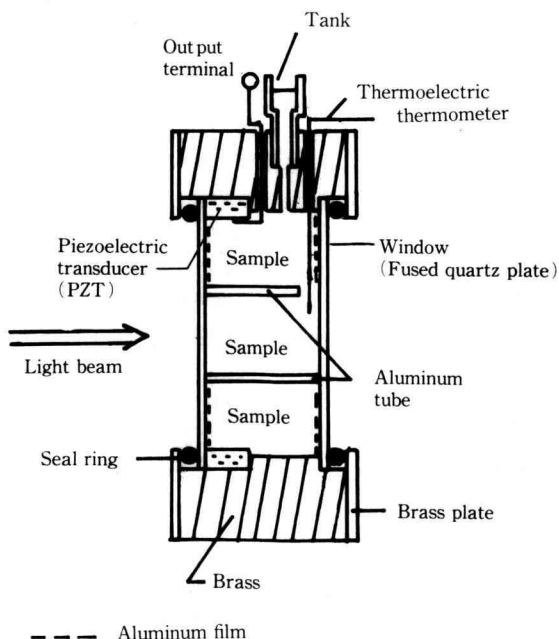


Fig. 1. Cross section of PA Cell.

2.2 PA セル

筆者らは以前 Xe ランプを用い、重クロム酸水溶液の光吸収特性の測定を行った⁴⁾。その際、入射された光ビームの一部が窓および試料によって散乱され、これらの散乱された光が PA 信号を電気信号に変換する圧電セラミック (PZT) に到達し吸収される結果、疑似 PA 信号が発生する。この疑似 PA 信号を防止する目的で、散乱光を反射させて PZT に到達させない二重円筒構造の PA セルを使用した。そこで Fig. 1 に示すような二重円筒構造の PA セルを製作し使用した。PA セルは、外側が縦 $60[\text{mm}]$ 、横 $60[\text{mm}]$ 、厚さ $20[\text{mm}]$ の黄銅製である。この黄銅の中心に穴を開け、その中に円筒型の PZT を挿入した。PZT の寸法は、外径 $38[\text{mm}]$ 、内径 $34[\text{mm}]$ 、厚さ $6[\text{mm}]$ である。散乱光を反射させて PZT にあたらないようにするために、PZT の内側に外径 $13[\text{mm}]$ 、内径 $12[\text{mm}]$ 、長さ $11[\text{mm}]$ のアルミニウム円筒を取り付けた。このアルミニウム円筒の厚さ ($0.5[\text{mm}]$) は PA 信号の波長に比べて約 10^{-6} 倍と極めて小さく PA 信号の伝播に影響を与えない。このアルミニウム円筒の右端に 4 ケの穴(直径 $2[\text{mm}]$)を開けた。この穴は、アルミニウム円筒の中に試料を注入するのと円筒の中に試料温度測定用の熱電対を挿入するためである。PA セルの両側の窓には、可視域の光をほとんど吸収しない熔融石英板(直径 $40[\text{mm}]$ 、厚さ $1[\text{mm}]$)の両面を研磨して用いた。この熔融石英板にも、散乱光を反射させる目的でアルミニウムを Fig. 1 の破線の部分に蒸着させた。PA セルを密閉した構造とすれば静的に温度が変化した場合、外壁と試料の熱膨張率の相違により内部の圧力が変化する。これを避けるために PA セルの内部と外部を約直径 $1[\text{mm}]$ 、長さ $30[\text{mm}]$ の穴で連結し、Fig. 1 のように外部に試料を入れるタンクを設けた。このような構造をとることで温度が変化をしても PA セル内部の圧力は外気圧と同じ大気圧に保たれる。この細い連結穴の中の試料は穴の壁面との摩擦のため自由に振動しないので、連結穴は PA 信号のような振動に対しては抵抗となり PA セルは密閉状態となる。試料内部の温度は熱電対で測定した。

2.3 測定系

Fig. 2 に実験に使用した測定系のブロック図を示す。Ar イオンレーザからの光ビーム(直径 $1.6[\text{mm}]$)を機械式光チョッパーで強度変調をした。PA セル内

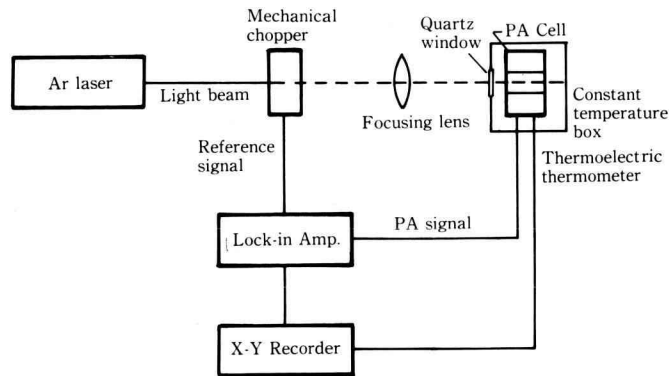


Fig. 2. Block diagram of experimental system.

の試料中での光ビームのエネルギー密度を上げるために、焦点距離 200[mm] の集光レンズを用いてビームを PA セル内に集め、これにより PA セル内の光ビームの直径を 40[μm] 以下にできた。PA セルは -20°C ~ 90°C の範囲で任意の温度に設定のできる恒温槽内に設置した。PA セル内の試料にビームを照射する事で、試料が光エネルギーの一部を吸収して PA 信号が発生する。この PA 信号を PA セル内に設置した PZT（電圧出力係数 $28 \times 10^{-3} [\text{Vm/N}]$ ）で PA 信号を電気信号に変換する。PZT からの PA 信号と PA セル内の試料温度を熱電対で測定し共にレコーダで記録する。

3. 測定および結果

バイレックス製の蒸留器を用いて蒸留水を作りこれを試料としての純水とした。内部に空気が残らないように試料を満たした PA セルを恒温槽に入れる。PA 信号の強度の温度依存性の測定は温度 6°C ~ -3°C の範囲の任意の温度で行った。Ar イオンレーザからの光ビームの出力強度を 300[mW] に固定し、光強度変調周波数は 20[Hz] とした。温度の安定度を $1/100^{\circ}\text{C}$ 以下の条件にして所定の温度で PA 信号の測定を行った。その結果を Fig. 3 に示す。その測定結果から PA 信号の最小値は温度が 1.19°C で約 $12.7 [\mu\text{V}]$ となった。温度が 1.19°C 付近で PA 信号が 0 になっていないのは窓に用いている熔融石英が光ビームを吸収して試料と同様に PA 信号を生むためであると考えられる。したがって PA 信号が最小となる温度が PA 信号が 0 になる温度と考えられる。PA 信号が最小にな

る温度が 4 から 1.19°C へのシフトは Sigrist の測定より大きな値である。そこで PA セル内での光ビームの平均直径を 20[μm]、試料の光吸収係数 $\alpha = 5 \times 10^{-4} [\text{cm}^{-1}]$ ²⁾、セルの長さ 11[mm]、光変調周波数 20[Hz] として 1 パルスあたりの温度上昇を見積もってみると約 $0.4^{\circ}\text{C}/\text{Pulse}$ となる。PA 信号の測定はパルス列の光ビームで行っているため、温度はここで見積もった温度以上に上昇していると考えられる。

Ar イオンレーザからの光出力の強度を 200[mW]、光変調周波数 20[Hz] にして、温度をゆっくりとした降下速度で 2°C から約 -6°C まで降下させて連続的に測定した PA 信号の温度特性を Fig. 4 に示す。温度の降下速度は次のとおりである。 2°C から -2°C は $1/6 [^{\circ}\text{C}/\text{min}]$ 、 -2°C から -4°C は $1/10 [^{\circ}\text{C}/\text{min}]$ 、 -4°C から -6°C は $1/30 [^{\circ}\text{C}/\text{min}]$ の降下速度であった。PA 信号の温度変化に対する変化は ① か

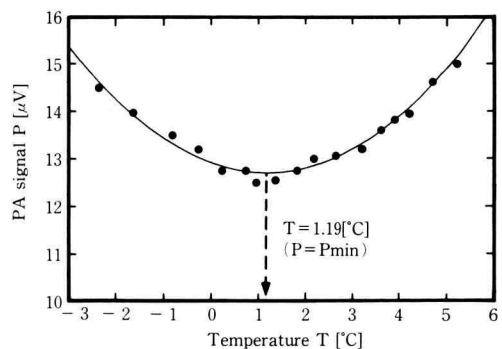


Fig. 3. PA signal of pure water as a function of temperature T.

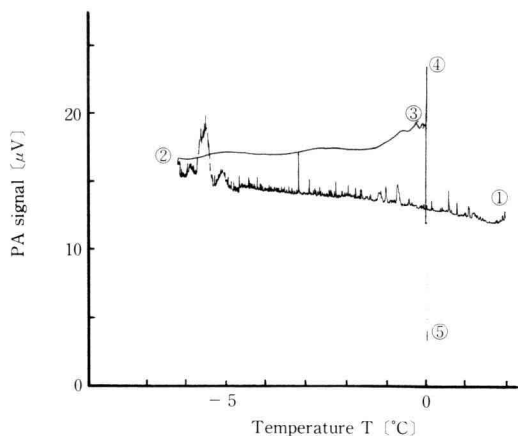


Fig. 4. PA signal of pure water as a function of temperature.

ら⑤へと変化した。この Fig. 4 の中でスパイクはノイズである。PA 信号は 2[°C] の約 12.5[μV] から温度の降下にとまって PA 信号は小さくなり温度約 1.6[°C] で極小値 1.2[μV] となり、1.6[°C] 以下の温度では、-4[°C] 付近までは温度降下に対して 0.49[μV/°C] ほぼ一定の傾きで増加している。この試料温度が -4[°C] 以下で温度変化に対して PA 信号は大きく変化し約 -6.1[°C] (②) で急激に変化して温度が 0[°C] まで上昇している。これは②で試料が急激に凍結したものと考えセル内を確認したところ凍結を確認した。この実験で PA 信号が極小値なる温度 1.6[°C] は前述の 1.19[°C] と異なっている。これは前述実験では Ar イオンレーザ出力が 300[mW] に対して、この実験では 200[mW] と下げたため、それにとまって試料の光ビー

ムからの吸収エネルギーが減少し温度上昇が減少したためと考えられる。-4~-6[°C] の温度領域の測定で PA 信号が異常変化するのが測定された。

4. む す び

機械式光チョッパーで強度変調した光ビームを用いて、試料を純水にして PA 信号を測定した場合、試料の光ビームの吸収により温度が上昇するので PA 信号が 0 になる温度が 4[°C] から低温側にシフトする。試料の温度が 0[°C] 以下の範囲に置いて PA 信号の温度特性は、温度降下に対してほぼ直線的に変化をするが、-4~-6[°C] の温度領域で PA 信号が異常変化するのを測定した。

5. 謝 辞

本研究を進めるにあたり、測定に協力していただいた学生(1991 年度卒)岡田康生、富田信春の両君に感謝いたします。

文 献

- 1) D.S. Kliger: *Ultrasensitive Laser Spectroscopy*, Academic Press (1983).
- 2) A.C. Tam & C.K.N. Patel: *Appl. Opt.* **18** 3348 (1979).
- 3) M.W. Sigrist: *J. Appl. Phys.* **60** R30 (1986).
- 4) 高畠, 小林: 幾徳工業大学紀要 **12** 129 (1988).
- 5) 高畠, 小林: 神奈川工科大学紀要 **13** 129 (1989).